



Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances

Aurélie Julian

► To cite this version:

Aurélie Julian. Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances. Matériaux. Université de Limoges, 2008. Français. NNT: . tel-00347929

HAL Id: tel-00347929

<https://theses.hal.science/tel-00347929>

Submitted on 17 Dec 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de surface

Thèse N° []

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : "Matériaux Céramiques et Traitements de surface"

présentée et soutenue par

Aurélie JULIAN

le 15 décembre 2008

*Elaboration par coulage en bande et cofrittage de
Réacteurs Catalytiques Membranaires multicouches
- Performances*

Thèse dirigée par Thierry CHARTIER

JURY :

Rapporteurs

G. CABOCHE

Professeur, ICB, Université de Bourgogne

J. M. HEINTZ

Professeur, ICMCB, ENSCPB, Université Bordeaux 1

Examineurs

J. C. CHAMPARNAUD

Professeur, SPCTS, Université de Limoges

T. CHARTIER

Directeur de recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges

P. M. GEFFROY

Chargé de recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges

N. RICHET

Ingénieur de Recherche, Air Liquide, Jouy-en-Josas

Invités

P. DEL GALLO

Responsable de Groupe, Air Liquide, Jouy-en-Josas

Introduction générale 1**Chapitre I : Réacteurs catalytiques membranaires 3**

I.	Conversion du gaz naturel en carburant liquide (procédé GTL).....	4
I.1.	Le procédé GTL	4
I.2.	Procédés de production du gaz de synthèse	5
I.2.1.	Vapo-reformage du gaz naturel (SMR).....	5
I.2.2.	Oxydation Partielle Catalytique (CPO).....	6
I.2.3.	Reformage AutoTherme (ATR)	6
I.3.	Conclusion.....	7
II.	Réacteurs catalytiques membranaires	7
II.1.	Principe de fonctionnement.....	7
II.2.	Nature des matériaux de membrane	8
II.2.1.	Structure pérovskite.....	9
II.2.2.	Propriétés de conduction mixte des pérovskites.....	10
II.2.3.	Matériaux de membrane	12
III.	Architecture et matériaux des CMR.....	13
III.1.	Cahier des charges du réacteur	13
III.2.	Architecture du réacteur catalytique membranaire	13
III.2.1.	Membrane dense.....	14
III.2.2.	Support poreux	15
III.2.3.	Catalyseur	15
IV.	Contexte de la thèse.....	17

Chapitre II : Synthèse des poudres et mise en forme des membranes par coulage en bande 18

I.	Introduction.....	19
II.	Les poudres.....	20
II.1.	Les poudres commerciales	20
II.2.	Poudres synthétisées par voie chimique	21
II.3.	Broyage par attrition.....	25
II.4.	Caractérisations des poudres	25
II.4.1.	Composition chimique élémentaire.....	25
II.4.2.	Morphologie	26
II.4.3.	Structure cristalline.....	27
III.	Elaboration des membranes.....	29
III.1.	Mise en forme par coulage en bande.....	29
III.1.1.	Suspension de coulage.....	29
III.1.2.	Coulage en bande	31
III.1.3.	Découpe et thermocompression	33

III.1.4.	Elaboration de couches poreuses.....	33
III.2.	Déliantage.....	35
IV.	Conclusion.....	37
Chapitre III : Co-frittage de membranes supportées		38
I.	Introduction.....	39
II.	Pré-requis pour l'élaboration par co-frittage.....	41
II.1.	Conditions opératoires.....	41
II.2.	Comportement dilatométrique des pérovskites	42
II.2.1.	Influence du couple (T, pO ₂).....	42
II.2.2.	Coefficients de dilatation spécifiques.....	44
II.2.3.	Influence sur les membranes supportées	45
III.	Etude du comportement dilatométrique des formulations du support poreux	46
III.1.	Protocole opératoire	46
III.2.	Résultats	47
III.3.	Conclusion.....	51
IV.	Co-frittage de membranes supportées	51
IV.1.	Frittage de LSFG ₈₂₇₃	51
IV.2.	Co-frittage LSFG ₈₂₇₃ dense/ LMF ₈₂₁ poreux.....	54
IV.2.1.	Protocole d'ajustement des comportements dilatométriques.....	55
IV.2.2.	Cas de La _{0,8} Ca _{0,2} FeO _{3-δ} (LCF ₈₂₁)	56
IV.2.3.	Cas de La _{0,8} Sr _{0,2} FeO _{3-δ} (LSF ₈₂₁).....	58
IV.2.4.	Cas de La _{0,8} Ba _{0,2} FeO _{3-δ} (LBF ₈₂₁)	62
IV.3.	Conclusion.....	64
V.	Elaboration de tricouches	65
VI.	Conclusions	69
Chapitre IV : Influence de l'architecture des réacteurs sur la semi-perméation à l'oxygène.....		70
I.	Introduction.....	71
II.	Modélisation du transport de l'oxygène à travers la membrane	72
II.1.	Description des différents mécanismes de transport	72
II.2.	Diffusion gazeuse	73
II.3.	Diffusion en volume	73
II.4.	Echanges de surface	76
II.5.	Modèles mixtes.....	77
III.	Techniques expérimentales	79
III.1.	Mesure de la porosité	79
III.2.	Mesure de la perméabilité gazeuse.....	79
III.3.	Mesures de semi-perméation de l'oxygène	80
III.4.	Mesure des coefficients d'échange de surface.....	82

III.5.	Résistance à la rupture.....	84
IV.	Performances des membranes supportées	85
IV.1.	Introduction	85
IV.2.	Perméabilité des supports poreux.....	85
IV.3.	Flux d'oxygène	86
IV.3.1.	Influence de la température	88
IV.3.2.	Influence de l'épaisseur de la membrane dense et du support poreux.....	89
V.	Influence de la porosité	92
V.1.	Caractérisation du support poreux.....	92
V.1.1.	Caractérisation de la porosité	92
V.1.2.	Perméabilité du support.....	95
V.1.3.	Résistance mécanique.....	100
V.2.	Semi-perméation de l'oxygène	102
V.3.	Conclusion.....	103
VI.	Influence de la couche catalytique	104
VII.	Conclusions	109
Chapitre V : Comportement Mécanique.....		110
I.	Introduction	111
II.	Module d'Young en température	112
II.1.	Détermination du module d'Young par échographie ultrasonore.....	112
II.2.	Comportement des pérovskites	114
II.2.1.	Cas LSFG ₈₂₇₃	114
II.2.2.	Cas LSF ₈₂₁	117
II.2.3.	Conclusions	120
III.	Etude de LSFG ₇₃₇₃	121
III.1.	Comportement thermo-mécanique	121
III.2.	Elaboration et caractérisation de systèmes asymétriques.....	123
IV.	Conclusions	126
Conclusion générale.....		127
Références.....		131

Introduction générale

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté à la conversion du gaz naturel en carburants liquides (diesel, kérosène...) par le procédé GTL (Gas To Liquid). Ce procédé permettrait en effet de valoriser les richesses en gaz naturel sous-exploitées et d'obtenir des carburants moins polluants que les carburants standards. Un important effort de recherche est réalisé particulièrement sur la première étape du procédé, qui consiste au reformage du gaz naturel en gaz de synthèse (syngas), afin de diminuer les coûts de production.

Dans ce contexte, les Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR) permettraient d'améliorer le rendement du procédé et de diminuer les coûts d'investissement et de production par rapport aux technologies actuelles. Ils permettent de réaliser la séparation de l'oxygène de l'air et la conversion du gaz naturel en gaz de synthèse en une seule étape.

Les réacteurs catalytiques membranaires consistent en une membrane dense d'un matériau céramique conducteur mixte des ions O^{2-} et des électrons, soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène entre ses deux faces. L'oxygène diffuse d'une face à l'autre de la membrane sous l'effet de la différence de pression partielle d'oxygène entre l'air et le mélange réactif ($CH_4 + H_2O$). Les températures d'utilisation sont comprises entre 700°C et 1000°C. Les oxydes conducteurs mixtes de structure pérovskite ont été particulièrement étudiés en raison de leur excellente conductivité ionique dans les gammes de température souhaitées. Toutefois, les études se sont plus récemment orientées vers des matériaux de type $(La,Sr)(Fe,Ga)O_{3-\delta}$, moins performants que $(La,Sr)(Fe,Co)O_{3-\delta}$, mais présentant de meilleures stabilités dimensionnelle et chimique sous un gradient de pression partielle d'oxygène important, ce qui est favorable à la durée de vie des membranes.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et la société Air Liquide. L'objectif est d'améliorer les performances des réacteurs catalytiques membranaires basés sur les matériaux pérovskites en élaborant des structures multicouches à gradient de composition et de microstructure tout en diminuant les coûts d'élaboration. Les réacteurs actuellement développés sont constitués de trois couches :

- un support poreux assurant la tenue mécanique,

- une membrane dense de faible épaisseur ($e \approx 100\mu\text{m}$) assurant la perméation de l'oxygène,
- un catalyseur pour la conversion du gaz naturel en syngas.

La formulation du matériau de la membrane dense a été fixée par des études préalables. Les propriétés du support devront être adaptées à celles de la membrane dense pour élaborer des membranes supportées (support poreux / membrane dense) par co-frittage. Le catalyseur pourra être co-fritté avec l'ensemble du réacteur (support poreux / membrane dense) ou déposé par la suite.

Le premier chapitre de ce manuscrit met en évidence les intérêts économiques et technologiques de l'utilisation d'une membrane céramique pour la production de syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Le cahier des charges correspondant à l'élaboration de membranes multicouches est présenté.

Le deuxième chapitre décrit les protocoles de synthèse des poudres sélectionnées pour la membrane dense et le support poreux, puis leurs caractéristiques physiques. Les poudres obtenues sont ensuite adaptées au procédé de mise en forme par coulage en bande.

Le troisième chapitre traite de l'élaboration des structures multicouches à gradient de composition et de microstructure par co-frittage. La nature du support poreux est alors définie et le procédé d'élaboration des membranes supportées planes est optimisé.

Le quatrième chapitre présente les performances en termes de flux d'oxygène des membranes. Les mécanismes limitant le flux d'oxygène sont discutés en vue de proposer des voies d'amélioration des performances des membranes.

Enfin, le cinquième chapitre définit les limites du système étudié en termes de propriétés élastiques et proposera des voies d'optimisation de la formulation du matériau de la membrane dense en termes de propriétés mécaniques et de performances à la semi-perméation à l'oxygène.

Chapitre I : Réacteurs catalytiques membranaires

I. Conversion du gaz naturel en carburant liquide (procédé GTL)

I.1. Le procédé GTL

Le gaz naturel peut être converti en hydrocarbures liquides par le procédé GTL (Gas to Liquids). Ce procédé consiste à transformer le gaz naturel en gaz de synthèse, puis en longues chaînes d'hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch (réaction 1) et enfin en carburant liquide pour moteurs diesel ou encore en naphta (Figure I-1) [1].

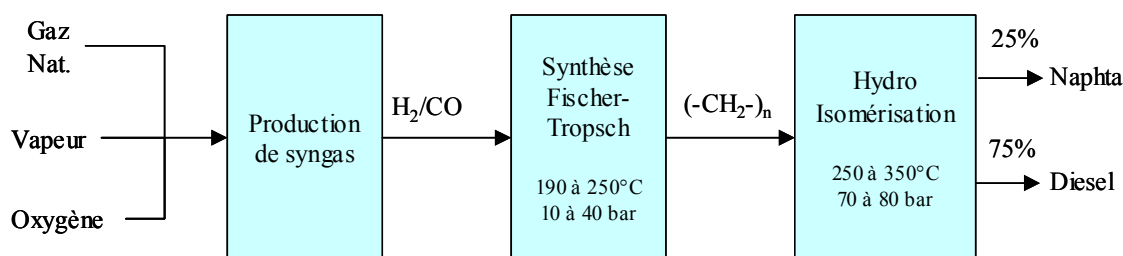
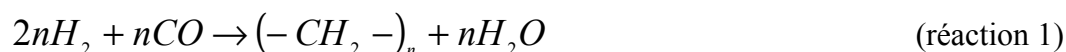


Figure I-1 : Le procédé GTL [2].

Les carburants synthétiques (diesel) obtenus par ce procédé sont d'une grande pureté, ne contiennent ni soufre, ni aromatiques, et bénéficient d'un indice de cétane très élevé. Il résulte de ses propriétés une réduction de toutes les émissions à l'échappement par rapport à un diesel standard, en particulier des NOx, du CO, des fumées et des particules [2].

Depuis quelques années, la demande du marché en matière de spécifications de produits et de contraintes environnementales ont conduit au développement du procédé GTL. Ce procédé pourrait devenir une alternative, économiquement viable et respectueuse de l'environnement, face à une demande énergétique en augmentation constante. Les réserves de gaz sont énormes ($180 \cdot 10^{12} \text{m}^3$ en 2004) et proches de celles du pétrole. Elles sont encore peu exploitées compte tenu de leur localisation souvent éloignée des centres de consommation et des coûts de transport élevés (méthanier ou gazoduc), transport qui nécessite souvent une étape de liquéfaction coûteuse.

Le GTL suscite donc l'intérêt de nombreuses compagnies pétrolières (Exxon, Sasol, Shell...) car il leur permettrait de rentabiliser et d'exploiter leurs ressources de gaz naturel.

Quelques unités sont déjà opérationnelles. Par exemple, la société Shell exploite depuis 1993 une unité GTL de 14 500 barils/jour en Malaisie ainsi que Sasol en Afrique du Sud (25 000 barils/jour). Le début des années 2000 a marqué un véritable tournant dans le développement industriel du GTL avec l'annonce de grands projets. Les compagnies pétrolières telles que Qatar Petroleum, Sasol, Shell, Exxon Mobil, Syntroleum ont annoncé, en 2004, 6 projets représentant une production totale de 800 000 barils/jour. L'unité GTL ORYX I (34 000 barils/jour, Sasol/Qatar Petroleum) est le premier de ces projets à aboutir, avec un démarrage début 2008. Le principal frein au développement du GTL est le coût d'investissement qui est quasiment deux à trois fois supérieur à celui d'une raffinerie. Cependant, l'augmentation du prix du pétrole ($> 80\$/\text{baril}$, le 08/10/2008) et les avancées technologiques continues, en particulier en matière de catalyse, permettent de diminuer fortement les coûts d'investissements, rendant cette solution attractive. Ainsi, les coûts d'investissements de l'unité GTL de la société Shell (Malaisie) ont été diminués de 30-50% entre 1993 et 2006 mais restent encore 60% supérieurs au coût d'investissement pour une raffinerie [2-5].

L'objectif principal de ces industriels reste donc la diminution des coûts afin de favoriser le développement du marché GTL. Les coûts du procédé sont répartis de la manière suivante : 55% pour la première étape de reformage du gaz naturel (dont 30% pour la séparation de l'oxygène de l'air), 30% pour le procédé Fischer-Tropsch et 15% pour la dernière étape de raffinage [6].

Le reformage du gaz naturel en gaz de synthèse est l'étape la plus coûteuse. Les différentes méthodes de production du gaz de synthèse sont présentées dans les paragraphes suivants.

I.2. Procédés de production du gaz de synthèse

I.2.1. Vapo-reformage du gaz naturel (SMR)

La réaction de vapo-reformage du gaz naturel reste à l'heure actuelle la technologie la plus utilisée. Elle consiste à faire réagir le méthane avec de la vapeur d'eau à des températures de 900-1000°C sous des pressions de 30 bars en présence d'un catalyseur à base de nickel (réaction 2). Un excès d'eau permet d'éviter les réactions de cokage qui

entraînent le dépôt de carbone sur le catalyseur. La réaction de Water-Gas-Shift (réaction 3), qui permet d'ajuster le ratio H_2/CO , est réalisée à posteriori dans un autre réacteur.



Le vapo-reformage conduit à des ratios H_2/CO élevés (entre 3 et 5), ce qui est favorable à la production d'hydrogène. Par contre, cette technique n'est pas particulièrement adaptée au procédé Fischer-Tropsch pour lequel un ratio H_2/CO de 2 est préférable (réaction 1). De plus, la réaction de vapo-reformage est endothermique et nécessite un apport en énergie conséquent qui représente une part importante du coût de production.

I.2.2. Oxydation Partielle Catalytique (CPO)

La réaction d'oxydation partielle catalytique du méthane (réaction 4) est légèrement exothermique et conduit à un ratio théorique H_2/CO de 2, la valeur réelle étant souvent comprise entre 1,6 et 1,8. Ce ratio est inférieur à celui idéal pour le procédé Fischer-Tropsch, mais est plus adapté que celui obtenu par vapo-reformage.



L'inconvénient de ce procédé est l'utilisation d'oxygène de haute pureté, qui nécessite l'implantation à proximité, d'une unité de production d'oxygène par cryogénie, ce qui augmente les coûts d'investissement et de production.

I.2.3. Reformage AutoTherme (ATR)

L'ATR (AutoThermal Reforming) combine les oxydations partielle et totale ainsi que le vapo-reformage catalytique du gaz naturel dans un seul réacteur. Ce procédé permet d'améliorer et de moduler le rapport H_2/CO . Comme la CPO, ce procédé nécessite l'utilisation d'oxygène pur. Ce procédé est le plus prometteur à court terme car il permet de réduire les coûts de production [7].

Des essais tentant de remplacer l'oxygène par de l'air ont montré que les coûts production n'étaient pas réduits pour autant, compte tenu de l'augmentation des gaz effluents à traiter et de la formation d'ammoniac et de gaz polluants tels que les NO_x [7].

I.3. Conclusion

Le diesel synthétique obtenu par le procédé GTL est un produit qui suscite actuellement beaucoup d'intérêt et qui s'inscrit dans un mouvement général de développement de nouvelles voies de production de carburants à partir de biomasse, de charbon et à plus long terme, de gaz naturel.

Le procédé GTL passe par une première étape coûteuse de production de gaz de synthèse. Les études récentes ont montré qu'à court terme, l'ATR semblait être le procédé le plus adapté mais le coût de production reste encore important. Ainsi de nombreux programmes de recherche ont été lancés aux USA et en Europe, soutenus respectivement par le Department Of Energy (DOE) et l'Union Européenne, afin de développer de nouvelles technologies moins coûteuses pour la production du gaz de synthèse à partir du gaz naturel, et notamment les Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR) [8].

II. Réacteurs catalytiques membranaires

II.1. Principe de fonctionnement

Les réacteurs catalytiques membranaires permettent de séparer l'oxygène de l'air et de réaliser l'oxydation partielle du gaz naturel en une seule étape [9]. Le réacteur est alors directement alimenté avec de l'air et non plus avec de l'oxygène, ce qui permet de réduire fortement les coûts de production en éliminant l'étape de séparation de l'oxygène. Le rapport H_2/CO proche de 2 est idéalement adapté au procédé Fischer-Tropsch.

Le principe de fonctionnement du réacteur catalytique membranaire est illustré Figure I-2. Il est constitué d'une membrane conductrice mixte (ionique et électronique) exposée sur une face à l'air et sur son autre face à un mélange de gaz naturel et de vapeur d'eau. L'oxygène est dissocié à la surface de la membrane, puis diffuse sous forme d'anions O^{2-} jusqu'à la face opposée de la membrane pour réagir avec le gaz naturel. Le matériau étant un conducteur mixte, il permet également le transport des électrons en sens inverse, évitant l'accumulation des charges à la surface de la membrane qui s'opposerait à la diffusion de l'oxygène. La membrane doit être parfaitement dense et étanche au gaz afin d'assurer une sélectivité à l'oxygène de 100%. Cette propriété du matériau à se laisser traverser uniquement par l'oxygène est appelée semi-perméation. Elle ne découle pas du transport

d'un gaz mais d'une espèce ionique à travers un matériau, dans notre cas O^{2-} . La force motrice du transport ionique est la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane. La présence de vapeur d'eau du côté du gaz réducteur permet d'éviter la formation de carbone qui entraînerait une diminution des performances mais, augmente le nombre de réactions mises en jeu.

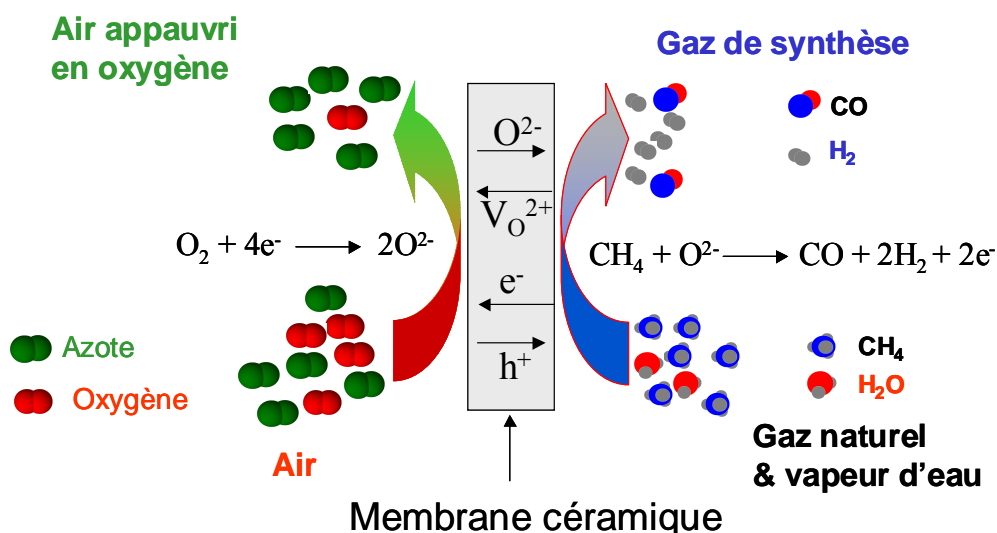


Figure I-2 : Principe du réacteur catalytique membranaire pour la réaction d'oxydation partielle du gaz naturel.

Pour une utilisation industrielle, le réacteur membranaire doit présenter le meilleur compromis entre performances, durée de vie et coût d'élaboration. Pour cela, le choix des matériaux, des procédés de mise en forme et de l'architecture du réacteur sont des paramètres essentiels à prendre en compte pour l'élaboration d'un CMR.

II.2. Nature des matériaux de membrane

Le choix des matériaux est le paramètre clé pour satisfaire le cahier des charges du réacteur catalytique membranaire. Le nombre d'études et de brevets déposés sur la formulation des matériaux de membrane sont importants et l'activité semble se développer fortement depuis quelques années [10-14]. Il en ressort que les matériaux les plus prometteurs sont probablement les oxydes de la famille des pérovskites dopés de façon à présenter des propriétés de conduction ionique et électronique.

L'exigence sur la durée de vie des matériaux doit prendre en compte les conditions d'utilisation industrielle auxquelles ils seront soumis, soit une température comprise entre 800°C et 1000°C et un gradient de pression partielle d'oxygène élevé ($10^{-19} < P < 0,21$).

Des études antérieures à cette thèse [11, 15, 16] ont permis d'identifier une famille de matériaux pérovskite remplissant le cahier des charges : $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x \leq 0,5$; $y \leq 0,5$).

II.2.1. Structure pérovskite

Les composés de structure pérovskite sont des minéraux de formule chimique ABO_3 . Les pérovskites suscitent un grand intérêt en raison de la variété de propriétés que présentent ces matériaux en fonction du choix des éléments A et B [17]: conduction (isolant, supraconduction, conduction ionique, conduction électronique), piézo-ferroélectricité, ferromagnétisme et magnétorésistivité, catalyse à haute température.

La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments du tableau périodique sur les sites A et B. Le couple (A^{m+} , B^{n+}) doit satisfaire plusieurs critères ; (i) les nombres d'oxydation des deux cations doivent permettre d'assurer l'électroneutralité de la structure ABO_3 et, (ii) le rayon ionique des deux cations doit être en accord avec la géométrie de la maille. La structure pérovskite est idéalement décrite par une maille cubique (Figure I-3). Les cations A^{m+} sont placés aux sommets d'un cube où les anions O^{2-} occupent le centre des faces et les cations B^{n+} le centre du cube. Les cations de petite taille B^{n+} sont ainsi placés au centre d'octaèdres (coordination 6) alors que les gros cations A^{m+} sont dans une cavité cuboctaédrique (coordination 12).

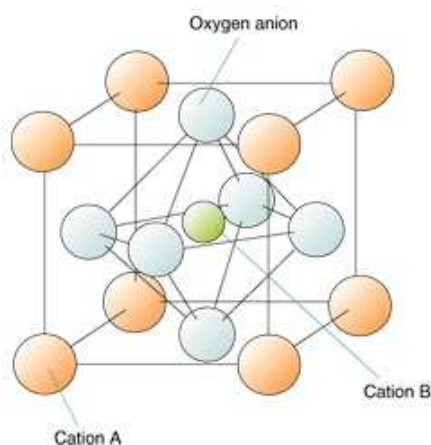


Figure I-3 : Représentation de la structure pérovskite ABO_3 .

La distorsion des mailles pérovskites par rapport à la maille idéale est couramment décrite par le facteur de tolérance de Goldschmidt t [18] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Equation I-1}$$

où r_A , r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques des ions A^{m+} , B^{n+} et O^{2-} . Lorsque t est égal à 1, la maille n'est pas déformée et correspond à la structure idéale (maille cubique). Lorsque t devient inférieur à 1, la maille cubique subit des déformations et la structure pérovskite peut ainsi prendre plusieurs symétries : cubique, orthorhombique, monoclinique, rhomboédrique ou encore quadratique. La structure pérovskite est préservée tant que le facteur de Goldschmidt est compris entre 0,8 et 1 [19].

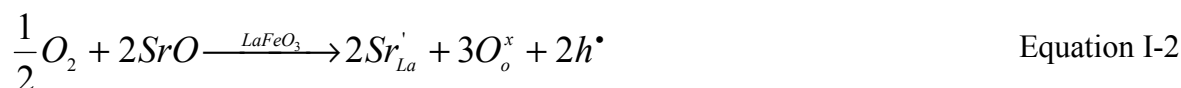
Le calcul du facteur de tolérance du composé LaFeO_3 (structure orthorhombique) donne $t=0,954$, les rayons ioniques La^{3+} (coordination 12), Fe^{3+} (coordination 6) et O^{2-} étant respectivement 1,36Å, 0,64 Å et 1,40 Å [20]. Ce facteur de tolérance est un critère de stabilité pour les pérovskites et permet de prédire les distorsions de la maille. Cependant, le calcul devient plus complexe quand les sites A et B sont dopés par d'autres éléments.

II.2.2. Propriétés de conduction mixte des pérovskites

Le terme "conducteur mixte" désigne des matériaux présentant une conduction ionique et une conduction électronique.

La conductivité ionique est principalement induite par la présence de défauts dans la structure pérovskite et plus particulièrement par des lacunes d'oxygène aléatoirement réparties dans le réseau cristallin. La diffusion des anions O^{2-} s'effectue préférentiellement d'un site occupé à un site vide (ou lacunes d'oxygène) dans le sous réseau d'oxygène. La conductivité électronique est induite par le transfert de charge électronique dans le sous réseau des cations de fer.

Dans le cas des ferrites de lanthane, il est courant de substituer partiellement le lanthane par un cation de valence inférieure afin de créer des lacunes d'oxygène dans la structure cristalline et ainsi améliorer la conductivité ionique. Ces mécanismes de dopage sont usuellement décrits par la création de défauts ponctuels en utilisant la notation de Kröger-Vink [21, 22] :





L'introduction de strontium dans le sous réseau de lanthane génère une charge négative qui est compensée par la création de trous électroniques (h^{\bullet}) qui s'associent par la suite avec les cations Fe^{3+} (Equations I-2 et I-3). La multivalence du fer permet de compenser les charges par un autre mécanisme qui fait apparaître des lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) :



Un autre équilibre est également à prendre en compte :



Ainsi, le transfert de charges électroniques d'un site ferrique à un autre confère une conductivité électronique au matériau. Sous conditions oxydantes, le taux de lacune d'oxygène est inversement proportionnel au taux de cations Fe^{4+} , conférant ainsi au matériau une conduction électronique de type p. Par contre, sous atmosphère réductrice, la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} entraîne une conduction électronique de type n [23]. La nature du porteur de charge et le type de conduction électronique dépend donc fortement de la pression partielle d'oxygène.

Au final, les principaux défauts de la structure sont Sr_{La}' , Fe_{Fe}' , Fe_{Fe}^{\bullet} et $V_O^{\bullet\bullet}$, et leurs concentrations varient en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, avec la condition d'électroneutralité suivante :



La valeur de $[Sr_{La}']$ ne dépend que du taux de dopage dans $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ si bien que :



D'autre part, la concentration des lacunes d'oxygène est égale à la sous-stœchiométrie δ du matériau. L'équation peut donc s'écrire sous la forme :



La sous-stœchiométrie en oxygène (δ) des matériaux pérovskite après élaboration peut être précisément calculée à partir du dosage du fer par spectroscopie Mössbauer. Cette technique permet de doser les quantités de Fe^{3+} et de Fe^{4+} contenues dans le matériau et ainsi de remonter à la sous stœchiométrie en utilisant l'Equation I-8 [16].

La conductivité totale des ferrites de lanthane est la somme de la conductivité ionique et de la conductivité électronique et s'écrit sous la forme :

$$\sigma(T, pO_2) = \sigma_i^0(T) + \sigma_n^0(T, pO_2)p(O_2)^{-1/4} + \sigma_p^0(T, pO_2)p(O_2)^{1/4} \quad \text{Equation I-9}$$

avec σ_j^0 ($j=i, n, p$), respectivement les conductivités des ions oxydes, des électrons et des trous électroniques à une pression partielle d'oxygène de 1. La conductivité est le produit de la concentration, de la charge (q) et de la mobilité (μ) des défauts.

II.2.3. Matériaux de membrane

Les ferrites de lanthane offrent un bon compromis entre stabilité chimique et performances par rapport à d'autres formulations et en particulier celles à base de Cobalt. Cependant, le changement de valence du fer associé à celui de son rayon ionique (Fe^{3+} (0,64Å) et Fe^{4+} (0,58Å)) peut conduire à une dilatation importante du matériau soumis à une atmosphère réductrice (Equation I-4). La membrane soumise à un gradient de pression partielle voit alors une de ses faces se dilater plus que l'autre, ce qui peut mener à sa rupture en cours de fonctionnement [24-26]. De nombreuses études ont été menées en vue d'améliorer la stabilité dimensionnelle du matériau, il en ressort qu'un dopage dans le sous-réseau du fer avec un élément de valence élevée, tel que Ti^{4+} ou Cr^{4+} [27-30], ou un cation trivalent tel que Ga^{3+} , peut réduire la dilatation induite par le changement de valence du fer [24]. Le fer sera donc partiellement remplacé par du gallium, qui a l'avantage de n'avoir qu'un état de valence, d'induire un désordre local dans le sous-réseau du fer et d'être favorable à une répartition aléatoire des lacunes d'oxygène dans la structure [31]. Cette dernière favorise la conductivité ionique par rapport à un ordonnancement des lacunes.

La composition $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ a été particulièrement étudiée par la suite [15, 16, 24, 32, 33]. Toutefois, une étude sur les stabilités chimique et dimensionnelle de composés de formulation générale $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ a permis de mettre en évidence des compositions qui présentaient une meilleure stabilité chimique et notamment la formulation

$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ qui a servi de base à cette étude [34, 35]. Ce matériau est noté LSFG₈₂₇₃ dans la suite du document.

III. Architecture et matériaux des CMR

III.1. Cahier des charges du réacteur

Comme nous l'avons vu au paragraphe II.1, le réacteur membranaire doit être conçu de façon à assurer le meilleur compromis entre performances, stabilité et longévité, et coûts.

Les stabilités chimique et dimensionnelle du réacteur sont assurées par le choix du matériau LSFG₈₂₇₃. Cependant, la présence d'un élément rare comme le gallium augmente considérablement les coûts du réacteur.

Le réacteur catalytique membranaire doit permettre le transport de l'oxygène sous l'effet d'un gradient de pression partielle d'oxygène avec une sélectivité de 100% à l'oxygène.

Le transport d'oxygène à travers la membrane s'effectue par diffusion de lacunes d'oxygène dans le matériau. Il peut être limité soit par les échanges de surface, soit par la diffusion en volume. Une faible épaisseur de membrane sera favorable à la diffusion en volume et une grande surface développée pourra améliorer les échanges de surface, ce qui permettrait d'augmenter le flux d'oxygène. Un catalyseur pourra être utilisé sur la face exposée au gaz naturel de façon à produire majoritairement H_2 et CO .

Le choix du matériau de la membrane céramique permet de remplir en partie le cahier des charges imposé. La diminution des coûts d'élaboration et l'augmentation des flux d'oxygène peuvent être assurés par le choix d'une architecture appropriée du réacteur catalytique membranaire.

III.2. Architecture du réacteur catalytique membranaire

En vue d'augmenter les performances et de diminuer les coûts, nous avons envisagé d'élaborer des réacteurs avec une membrane dense de faible épaisseur (environ de 100 μm). Il devient alors nécessaire de supporter cette membrane pour assurer la tenue mécanique du réacteur mais sans diminuer ses performances. L'architecture proposée est donc composée d'un support poreux d'une épaisseur à définir et d'une membrane dense très fine. Un certain

nombre de brevets ont été déposés depuis quelques années sur ces architectures bicouches [36-39], voire même tricouches avec un catalyseur de réaction [40, 41] (Figure I-4).

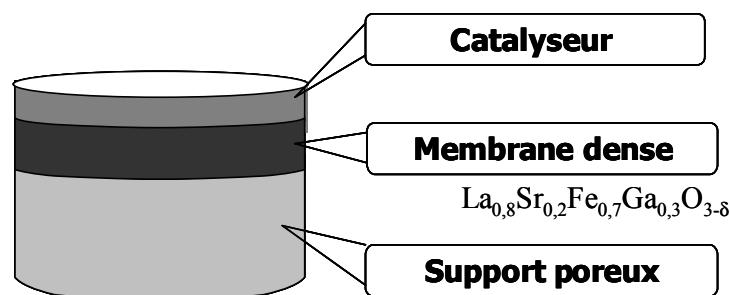


Figure I-4 : Schéma de l'architecture multicouche proposée.

Le principal problème de ce type d'architecture réside dans la multiplicité des étapes d'élaboration et dans la difficulté de trouver des matériaux compatibles et stables dans les conditions de fonctionnement.

La solution retenue pour réduire les risques d'incompatibilité chimique des matériaux et assurer la stabilité dimensionnelle de ce type d'architecture, consiste à utiliser pour les trois couches des matériaux de structure pérovskite de compositions chimiques proches.

De plus, le nombre d'étapes d'élaboration peut être réduit en co-frittant au moins le support poreux et la membrane dense, puis le catalyseur peut être rajouté par la suite. C'est pourquoi, il est nécessaire que le matériau du support poreux présente un comportement au frittage et un coefficient de dilatation proche de celui de la membrane dense. Ces paramètres étant fortement influencés par la nature chimique des matériaux, la formulation du matériau de support poreux sera un point clé de la réussite du co-frittage. Dans le cadre d'une utilisation industrielle, il est préférable de co-fritter sous air et à la température la plus basse possible. La nature et les propriétés de chaque couche sont détaillées par la suite.

III.2.1. Membrane dense

La membrane dense assure le transport de l'oxygène sous forme ionique à travers le réacteur. Elle doit être exempte de défauts afin d'être totalement étanche aux gaz et ainsi assurer une sélectivité à l'oxygène de 100%. Une épaisseur de 50-150µm est visée afin de diminuer les coûts d'élaboration et d'améliorer la semi-perméation à l'oxygène [42]. La taille des défauts étant généralement similaire à celle des grains, il est préférable de conserver des grains de petite taille à l'issue du frittage. La composition du matériau

sélectionné pour cette couche ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$) est issue de travaux antérieurs [16]. Le dopage au strontium sur le site A de la structure permet d'accroître considérablement la conductivité ionique du matériau mais aussi sa conductivité électronique (Equations I-2 à I-4). Le dopage au gallium sur le site B tend à améliorer les stabilités chimique et dimensionnelle du matériau sous une large gamme de pression partielle d'oxygène à haute température.

III.2.2. Support poreux

Le rôle du support poreux est de conférer une tenue mécanique suffisante à la membrane. L'épaisseur visée de cette couche est de l'ordre du millimètre. Elle doit également présenter une porosité suffisante pour assurer la diffusion gazeuse des espèces jusqu'à la membrane dense.

Dans le but de co-fritter la membrane dense et le support poreux, il est nécessaire que les matériaux présentent de bonnes compatibilités chimique et dimensionnelle au cours du frittage et en cours de fonctionnement, afin de réduire le risque de contraintes résiduelles, déformations ou fissurations du bicouche. De plus, le choix du matériau de la couche poreuse doit également prendre en compte des critères de coûts puisqu'elle représente le volume le plus important du réacteur, près de 85% du volume du réacteur (pour une épaisseur de support de 0,9 mm avec 35% de porosité en volume et une membrane dense de 100 μm).

Dans cette optique, la solution retenue pour la couche poreuse consiste à utiliser un matériau à structure pérovskite de composition chimique voisine de celle de la membrane dense. Ainsi, les continuités chimique et structurale seront assurées entre les deux couches. Les matériaux de composition $\text{La}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) ont donc été étudiés (Cf. Chapitres II et III).

III.2.3. Catalyseur

La couche catalytique permet d'accélérer, entre autres, la réaction d'oxydation partielle du méthane pour former du gaz de synthèse ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Elle doit être poreuse et présenter une surface d'échange importante avec l'atmosphère afin d'augmenter le nombre de sites actifs. Cette couche pourra être co-frittée avec le reste du réacteur ou déposée par sérigraphie après frittage des deux autres couches. Pour favoriser les réactions de

conversion du méthane en syngas (CPO, SMR), un catalyseur à base nickel a été choisi. Un matériau à structure pérovskite a été sélectionné toujours dans l'optique d'assurer la continuité chimique. Finalement, suite aux études préalables menées par Air Liquide [16], le matériau de référence de la couche catalytique sera $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN₈₂₇₃) synthétisé par Pharmacie Centrale de France.

IV. Contexte de la thèse

La société Air Liquide, spécialiste des gaz industriels et médicaux, fournisseur d'oxygène pour les sites GTL actuels et consciente de la possible émergence des CMR, participe activement à leur développement depuis quelques années [10, 15, 16]. A ce titre, elle collabore avec le SPCTS depuis bientôt 10 ans dans le domaine des procédés d'élaboration des matériaux céramiques. Ce travail de thèse a été mené dans le cadre d'une BDI CNRS/Air Liquide au sein du laboratoire commun Air Liquide/SPCTS. Il s'inscrit dans une démarche globale visant à développer un système membranaire susceptible d'être utilisé pour la production de gaz de synthèse ou d'hydrogène.

Sur la base des études préalablement menées par Air Liquide [10, 15, 16], la formulation de la membrane dense a été fixée : $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG₈₂₇₃), pour démontrer la faisabilité de membranes planaires multicouches présentant une sélectivité à l'oxygène [16].

L'enjeu était de déterminer le meilleur compromis entre performances, architecture et coûts. La nature, la porosité et l'épaisseur du support poreux ont fait l'objet de travaux spécifiques. Le procédé d'élaboration a été optimisé depuis la synthèse des poudres jusqu'aux formulations de coulage en bande pour permettre le co-frittage du support poreux et de la membrane dense. L'architecture multicouche proposée devrait permettre de diminuer fortement les coûts d'élaboration tout en augmentant les performances du réacteur.

Le chapitre II présente les protocoles de synthèse et la mise en forme par coulage en bande des matériaux en vue du co-frittage. Plusieurs formulations du support poreux sont ensuite étudiées pour le co-frittage de la membrane dense et du support poreux, au chapitre III. Le chapitre IV présente les performances en termes de perméabilité au gaz pour le support et en termes de semi-perméation de l'oxygène pour les réacteurs membranaires bi et tricouches. Enfin, le chapitre IV présente la stabilité thermomécanique en température des matériaux, ainsi qu'une optimisation possible de la formulation.

**Chapitre II : Synthèse des poudres et mise en forme des
membranes par coulage en bande**

I. Introduction

Afin d'élaborer par co-frittage des bicouches support poreux / membrane dense, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG₈₂₇₃), synthétisé par Pharmacie Centrale de France, a été sélectionné comme matériau de membrane dense et les matériaux de composition $\text{La}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ (M=Ca, Sr, Ba) comme matériaux potentiels du support poreux.

Les caractéristiques des poudres, et en particulier la granulométrie et la surface spécifique, influencent le comportement au frittage (température de début de frittage, vitesse de densification) des matériaux. Ainsi, le mode de synthèse des poudres du support poreux doit permettre l'obtention de poudres présentant des caractéristiques physiques conduisant à une réactivité au frittage proche de celle de la membrane dense et permettant un protocole de mise en forme similaire. Un procédé de synthèse par complexation de l'acide citrique de précurseurs nitrates a été choisi car il permet d'obtenir facilement au laboratoire des poudres ayant des caractéristiques physiques proches de celles de LSFG₈₂₇₃.

La première partie de ce chapitre s'applique à décrire le protocole de synthèse et les caractérisations chimiques et physiques des poudres commerciales et synthétisées au laboratoire. La deuxième partie s'intéresse au protocole de mise en forme des membranes par coulage en bande.

II. Les poudres

II.1. Les poudres commerciales

Les matériaux de la membrane dense $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ et de la couche catalytique $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ sont fournis par Pharmacie Centrale de France et synthétisés par spray pyrolyse. Ce mode de synthèse permet d'obtenir des poudres de grande pureté et présentant des surfaces spécifiques élevées, en vue de diminuer la température de frittage. Les caractéristiques des poudres commerciales sont présentées dans le Tableau II-1.

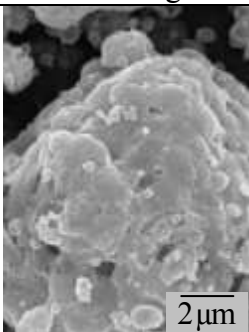
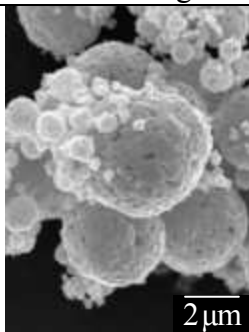
	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ LSFG ₈₂₇₃	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ LSFN ₈₂₇₃
Granulométrie d_{50} (μm)	3,8	2,3
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	15-16	25
Densité	6,4	6,6
Prix	250€/kg	~100€/kg
Micrographies (MEB Hitashi S-2500)		

Tableau II-1 : Caractéristiques physiques des poudres commerciales.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (montage Debye-Scherrer, $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,5405\text{\AA}$) (Figure II-1) montrent la présence de carbonate de strontium dans les poudres après synthèse. Cette phase secondaire peut être éliminée par un traitement thermique.

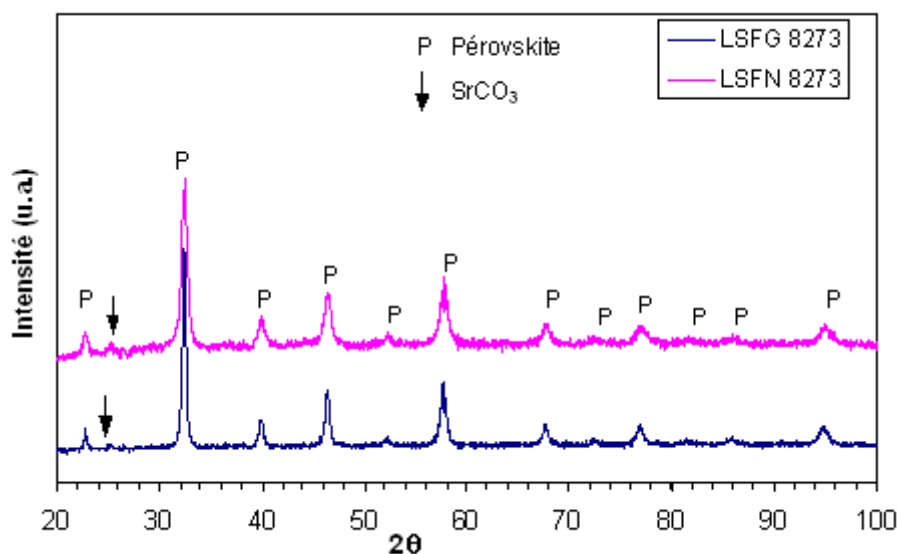


Figure II-1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des poudres brutes LSFG₈₂₇₃ et LSFN₈₂₇₃.

Les poudres synthétisées présentent une grande réactivité au frittage (surface spécifique élevée), cependant les micrographies montrent qu'elles sont très agglomérées. La morphologie des poudres brutes est inadaptée à la mise en forme par coulage en bande et peut entraîner des microstructures non homogènes du produit fritté. En effet, le coulage en bande nécessite, comme d'autres procédés céramiques, que les particules soient denses et non agglomérées. Cela permet de limiter le taux d'organiques dans la suspension de coulage et d'améliorer leur arrangement dans la bande en cru et donc la densification du matériau à l'issue du frittage (Cf. Chapitre II, § III, p29). Les poudres étant très agglomérées, un simple broyage n'est pas suffisant pour obtenir des poudres ayant les caractéristiques requises pour le procédé de coulage en bande. En effet, les poudres restent agglomérées et la surface spécifique augmente encore ce qui n'est pas favorable (Cf. Chapitre II, §II.3, p25). Il convient de calciner préalablement les poudres, pour réduire leur surface spécifique, avant de les broyer pour obtenir des grains denses et équiaxes.

Les poudres sont calcinées à 1000°C pendant 6h sous air. Les poudres obtenues ne contiennent plus de phases secondaires et présentent une surface spécifique de 2-3m². g⁻¹.

II.2. Poudres synthétisées par voie chimique

Les poudres synthétisées pour le support poreux doivent présenter des cinétiques de frittage similaires à celle du matériau de la membrane dense. Les procédés de synthèse de pérovskite en voie liquide sont nombreux; la co-précipitation, la complexation par l'acide

nitrique, la complexation par l'EDTA/acide citrique...[43-47]. Le mode de synthèse retenu est une complexation par l'acide citrique de précurseurs nitrates car cette méthode permet d'obtenir des poudres brutes présentant des caractéristiques physiques similaires à celles des poudres synthétisées par spray pyrolyse. De plus, cette méthode est facile à mettre en œuvre au laboratoire et permet de synthétiser des poudres de la pureté souhaitée. Trois formulations sont synthétisées par cette méthode : $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LCF_{821}), $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF_{821}) et $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LBF_{821}). Le protocole de synthèse de LSF_{821} est présenté dans les paragraphes suivants. Le même protocole a été utilisé pour les deux autres formulations (LCF_{821} et LBF_{821}).

Les principaux critères de choix pour les précurseurs ont porté sur leur pureté et leur limite de solubilité dans l'eau. Des précurseurs retenus sont des nitrates, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, France). Les précurseurs sont pesés dans les proportions stœchiométriques et dissous dans l'eau sous agitation constante. L'agent complexant utilisé dans ce mode de synthèse est l'acide citrique (Normapur Prolabo). Les études préalables ont montré qu'il était nécessaire de contrôler le rapport [acide citrique]/[cation métallique] ($[\text{AC}]/[\text{M}]$) ainsi que le pH de la solution. En effet, comme le montre le Tableau II-2, ces deux paramètres influencent fortement l'homogénéité du sol, puis du gel, et par conséquent les caractéristiques de la poudre finale.

$[\text{AC}]/[\text{M}]$	pH	Observations/ Causes
$< 1,2$	9 - 10	Existence de précipités dans le sol et le gel. Hydrolyse des cations métalliques libres en solution aqueuse. Complexation partielle due à la faible teneur en acide citrique.
$1,2 < r < 1,8$	1 - 3	Sol et gel homogènes et limpides mais obtention de phases secondaires dans la poudre finale.
	4 - 8	Existence de précipités dans le sol et le gel. Précipitation des espèces complexées.
	9 - 10	Sol et gel homogènes et limpides. Poudre finale sans phases secondaires.
$> 1,8$	9 - 10	Sol homogène et limpide. Précipités blancs dans le gel. Cristallisation de l'excédent d'acide citrique avec la perte du solvant.

Tableau II-2 : Influence du pH et du rapport $[\text{AC}]/[\text{M}]$ sur les caractéristiques des poudres pérovskites [48].

Le rapport $[AC]/[M]$ choisi pour cette étude est de 1,5 et le pH de 9,5. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution ammoniacale (28% d'ammoniaque, Prolabo) afin de ne pas introduire d'espèces non volatiles dans la structure pérovskite. Un précipité se forme aux alentours de pH 2-3 avant de se redissoudre à pH 4. Ce précipité serait lié à la formation d'un complexe métal-citrate [49, 50]. Le ratio $[AC]/[M]$ et le pH sélectionnés permettent d'obtenir une solution limpide, sans précipité. Une fois la condition de pH atteinte, les 2/3 du solvant sont évaporés à 80°C sur une plaque chauffante, puis la température est montée à 250°C-300°C et un processus d'autocombustion est observé. Ceci provoque un important dégagement gazeux et la formation d'une poudre ultra-poreuse. Le précurseur obtenu est ensuite calciné à plus haute température pour finir la synthèse de la phase pérovskite. L'ATG-TD (Setsys 2400 Setaram) (Figure II-2) du précurseur montre une forte perte de masse (32%) jusqu'à 750°C. Le premier pic exothermique à 380°C est attribué au départ des composants organiques et le second à 600°C à la décomposition du complexe formé avec les citrates et à l'amorçage de la formation de la phase pérovskite [51-53].

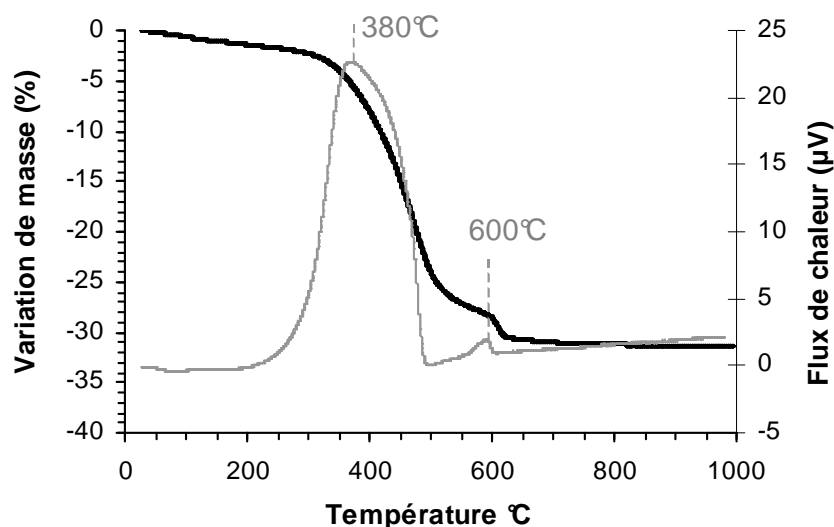


Figure II-2 : ATG-TD des précurseurs d'une poudre synthétisée par voie citrate (cas LSF₈₂₁).

Ce procédé de synthèse permet d'obtenir des poudres très pures, sans phases secondaires et à des températures relativement faibles (Figure II-3). Dès 750°C, seule la phase pérovskite est présente. Cependant, la surface spécifique de la poudre obtenue (18m².g⁻¹) n'est pas adaptée au procédé de mise en forme par coulage en bande ainsi qu'à la réactivité souhaitée au frittage en vue du co-frittage. Comme pour les poudres commerciales, il est nécessaire de réduire la surface spécifique de la poudre synthétisée avant de la broyer. En

augmentant la température de calcination à 1000°C/12h, la phase obtenue est toujours pure mais la surface spécifique est réduite à 2,3m².g⁻¹. La poudre est ensuite désagglomérée et broyée pour atteindre la surface spécifique adaptée au co-frittage avec la membrane dense.

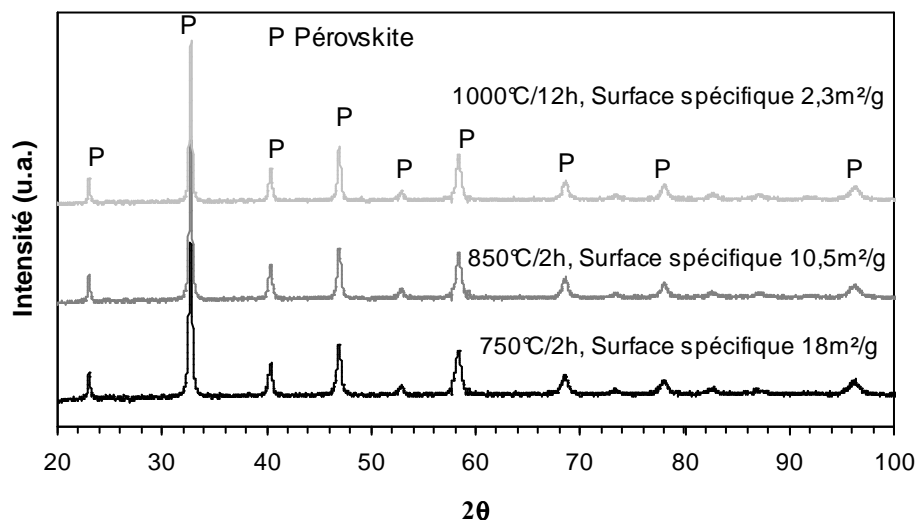


Figure II-3 : Diagrammes de diffraction représentatifs des poudres issues des synthèses par voie citrate pour différents cycles de calcination (cas LSF₈₂₁).

Les trois formulations retenues LCF₈₂₁, LSF₈₂₁ et LBF₈₂₁ ont subi les mêmes traitements thermiques. Au final les caractéristiques de poudres après synthèse sont reportées dans le Tableau II-3.

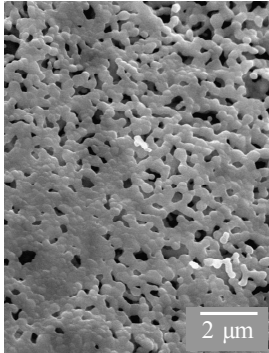
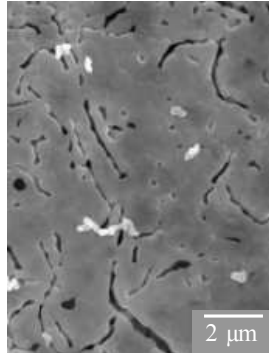
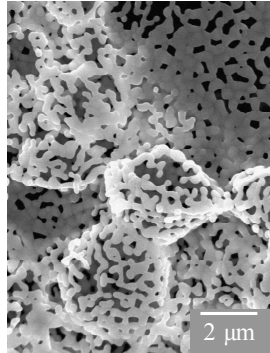
	La _{0,8} Ca _{0,2} FeO _{3-δ} LCF ₈₂₁	La _{0,8} Sr _{0,2} FeO _{3-δ} LSF ₈₂₁	La _{0,8} Ba _{0,2} FeO _{3-δ} LBF ₈₂₁
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	2,6	2,7	3,5
Densité	6,03	6,34	6,53
Micrographies			

Tableau II-3: Caractéristiques physiques des poudres LMF₈₂₁ (M = Ca, Sr, Ba) après synthèse.

II.3. Broyage par attrition.

Les étapes de mise en forme par coulage en bande et de frittage nécessitent que les poudres synthétisées et broyées aient des caractéristiques physiques adaptées en termes de morphologie, de répartition granulométrique et de surface spécifique. La microstructure finale ainsi que la température de frittage et la réactivité sont conditionnées par ces caractéristiques de la poudre initiale. Une poudre fine, de surface spécifique élevée, favorise un frittage à basse température mais requiert en contre-partie un taux d'organiques plus important lors de la mise en forme par coulage en bande, ce qui augmente les risques de fissuration au cours des phases de séchage et de déliantage.

Comme nous venons de le voir, les poudres après synthèse présentent une surface spécifique et un taux d'agglomération très élevés qui ne sont pas adaptés au coulage en bande. Elles subissent dans un premier temps une étape de calcination à haute température afin de réduire la surface spécifique, puis une étape d'attrition pour atteindre les caractéristiques requises pour le frittage. Le broyage par attrition est particulièrement bien adapté au broyage de poudres céramiques dures dont la taille est micrométrique et conduit généralement à une répartition granulométrique monomodale et serrée. Les poudres sont alors broyées par attrition dans de l'éthanol, avec des billes en zircone (diamètre = 0,8 mm) et une vitesse de rotation de 1000tr/min. Le temps de broyage est ajusté en fonction de la granulométrie visée.

II.4. Caractérisations des poudres

II.4.1. Composition chimique élémentaire

La composition chimique élémentaire des poudres synthétisées est mesurée par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) (Iris, Thermo Jarrel Ash). Un mélange d'acide chlorhydrique (3/4) et d'acide nitrique (1/4) concentrés permet de dissoudre totalement les poudres pérovskites dans un micro-onde à une température de 180°C et sous une pression de 1MPa. Après dissolution, les solutions acides sont diluées de façon à ramener la concentration de l'élément à doser à 1g.l⁻¹.

Les compositions élémentaires des poudres synthétisées et commerciales sont reportés dans le Tableau II-4.

Eléments	LCF ₈₂₁	LSF ₈₂₁	LBF ₈₂₁	LSFG ₈₂₇₃ *
% La	55 (57,2)	57,9 (60,3)	61,3 (63,5)	56,02 (58,9)
% Ca	15,1 (14,1)	-	-	-
% Sr	-	9,3 (9,5)	-	9,95 (9,29)
% Ba	-	-	5,1 (4,6)	-
% Fe	29,7 (28,7)	30,3 (31,8)	33,6 (31,9)	22,16 (20,72)
% Ga	-	-	-	11,87 (11,09)

valeurs mesurées (valeurs théoriques)

Tableau II-4 : Analyses ICP des poudres commerciales et synthétisées. *poudre commerciale.

Un faible écart à la stœchiométrie est observé en raison des difficultés à doser le lanthane et des incertitudes de mesures de l'ordre de 0,5%.

II.4.2. Morphologie

La morphologie des poudres est caractérisée par la surface spécifique, la taille et la forme des grains.

La surface spécifique, couplée à la granulométrie, renseigne sur l'état d'agglomération des grains et sur leur réactivité au frittage. Cette valeur est accessible par la méthode Brunnauer-Emmett-Teller (BET) (Micromeritics BET 2300).

La taille des particules et leur distribution granulométrique sont mesurées pendant le broyage par attrition avec un granulomètre laser (Malvern Instruments, Mastersizer 2000).

La densité des poudres est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (Micromeritics Accupyc 1330).

Enfin, la forme des particules est observée par Microscopie Electronique en Balayage (Hitachi S-2500).

La distribution granulométrique et une micrographie de LSFG₈₂₇₃ à l'issue du broyage par attrition sont données à titre d'exemple à la Figure II-4. Les grains ont une forme équiaxe, une distribution granulométrique étroite et une taille n'excédant pas 1µm. Des résultats similaires sont obtenus pour toutes les formulations étudiées.

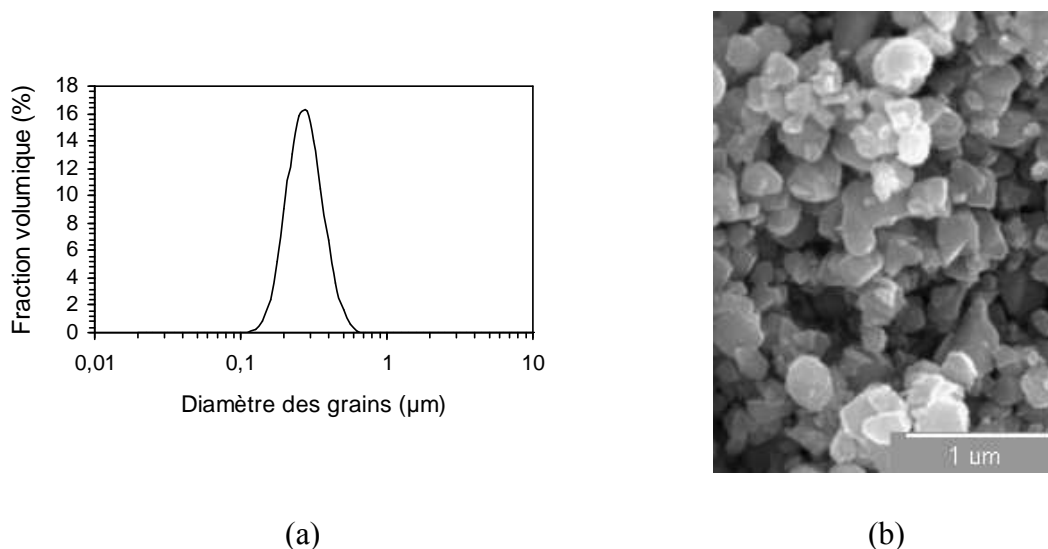


Figure II-4 : Caractéristiques morphologique de la poudre LSFG₈₂₇₃ attritée (a) distribution granulométrique, (b) micrographie représentative.

Les caractéristiques des poudres synthétisées LCF₈₂₁, LSF₈₂₁, LBF₈₂₁ et des poudres commerciales LSFG₈₂₇₃ et LSFN₈₂₇₃ sont reportées dans le Tableau II-5.

	d_{50} (μm)	ρ (g.cm^{-3})	S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
LSFG 8273	0,27	6,4	10
LCF 821	0,44	6,04	6,9
LSF 821	0,40	6,34	7
LBF 821	0,40	6,53	7,3
LSFN 8273	0,20	6,6	11

Tableau II-5 : Caractéristiques physiques des poudres commerciales et synthétisées.

LSFG₈₂₇₃ devant être fritté à la température la plus basse possible (1250°C souhaité), une taille de grains de 0,25-0,3 μm et une surface spécifique de l'ordre de 10 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ sont nécessaires. Par contre, les matériaux LMF₈₂₁ se densifient à plus basse température, ainsi la taille des grains recherchée est plus élevée et la surface spécifique recherchée est plus faible, respectivement 0,4-0,45 μm et 7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ces caractéristiques ont été ajustées en vue du co-frittage de la membrane dense et du support poreux.

II.4.3. Structure cristalline

La structure cristalline est déterminée par diffraction des rayons X sur un montage de diffraction de type Debye-Scherrer de longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,5405\text{\AA}$. Un détecteur

courbe à localisation (Inel CPS 120) permet l'acquisition de l'ensemble des faisceaux diffractés. Avant caractérisation, la poudre est traitée à 1250°C pendant 2h sous air, puis désagglomérée au mortier. Ce traitement thermique, identique aux conditions de frittage (Cf. chapitre III), permet de faire croître les cristallites et d'améliorer le traitement du signal de diffraction.

Afin de déterminer les paramètres de maille des formulations étudiées par la méthode de full profil matching de Rietveld, un étalon interne (Si) est mélangé intimement à la poudre

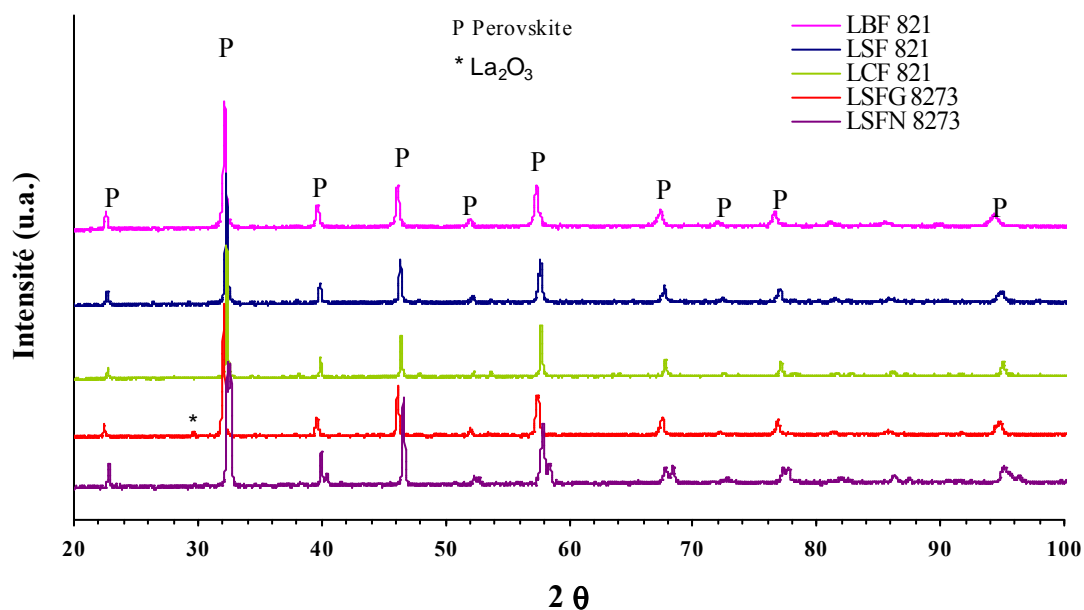


Figure II-5 : Diffractogrammes des poudres synthétisées et commerciales après traitement thermique (1250°C - 2h).

Après frittage, les matériaux présentent toujours une phase pérovskite (Figure II-5). Le diagramme de diffraction des rayons X de LSFG₈₂₇₃ met en évidence la présence d'une phase secondaire identifiée comme étant La₂O₃. L'influence de cette phase secondaire sur les performances du matériau devra être vérifiée.

LSFG₈₂₇₃ peut être indexé sur une symétrie monoclinique (P2/c), alors que les pérovskites synthétisées LMF₈₂₁ s'indexent sur une symétrie orthorhombique (Pbnm). Cette distorsion de la structure cubique est liée aux éléments de dopage sur les sites A et B, qui ont des tailles légèrement différentes de celle de l'élément substitué. Ceci conduit à des

distorsions locales et consécutivement à une baisse de symétrie. Les paramètres de maille calculés pour chaque formulation sont reportés dans le Tableau II-6.

	Rayon du dopant sur le site A (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
LSFG ₈₂₇₃	1,44	7,81 ₇	5,54 ₇	5,52 ₇	90,104	239,6 ₄
LCF ₈₂₁	1,34	5,52 ₉	5,52 ₉	7,81 ₁		238,8 ₁
LSF ₈₂₁	1,44	5,52 ₆	5,55 ₃	7,81 ₅		239,9 ₉
LBF ₈₂₁	1,61	5,55 ₂	5,57 ₉	7,85 ₅		243,0 ₅

Tableau II-6 : Paramètres de maille des poudres LSFG 8273 et LMF 821 (M=Ca, Sr, Ba)

III. Elaboration des membranes

Le procédé retenu pour l'élaboration des réacteurs est le coulage en bande. Ce procédé permet en effet d'obtenir des films céramiques d'épaisseur variables (25µm à 1mm) et d'élaborer facilement des structures multicouches à gradient de microstructure [54].

III.1. Mise en forme par coulage en bande

III.1.1. Suspension de coulage

La mise en forme par coulage en bande passe par une première étape de mise en suspension de la poudre céramique dans un solvant organique en présence d'un dispersant. L'état de dispersion de la poudre va conditionner la densité en cru de la bande et la microstructure finale. Un liant et un plastifiant sont ensuite ajoutés afin de conférer à la bande séchée cohésion et flexibilité. Un rapport liant/plastifiant faible est favorable à un réarrangement élevé des particules lors de l'évaporation du solvant et à une densité en cru élevée de la bande [55]. Le choix des organiques introduits dans la suspension dépend en grande partie de la nature du solvant et de la poudre. La répartition granulométrique de la poudre influence également l'arrangement des particules lors du séchage et par conséquent le retrait au frittage. Les poudres fines à haute surface spécifique favorisent un frittage à basse température mais requiert une quantité d'organique plus importante ce qui augmente le risque de fissuration au cours du séchage ou du frittage. La taille des particules est donc un compromis entre facilité de mise en forme et réactivité au frittage, ce qui explique les

étapes de calcination et broyage précédemment décrites. La composition de la suspension optimisée pour LSFG₈₂₇₃ est présentée dans le Tableau II-7.

Type	Référence	Nature	Caractéristiques	Volume
Poudre	LSFG ₈₂₇₃	Oxyde de structure pérovskite	$\rho = 6,4 \text{ g.cm}^{-3}$ $d_{50} = 0,27 \text{ }\mu\text{m}$ $S_{\text{BET}} = 10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	20%
Dispersant	CP213	Ester phosphorique	$\rho = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$	3,1%
Solvant		Ethanol	$\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$	24%
		Butanone-2	$\rho = 0,8 \text{ g.cm}^{-3}$	36%
Liant	Degalan ® LP51/07	Résine méthacrylate	$\rho = 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ $T_g = 122^\circ\text{C}$	8,4%
Plastifiant		dibutylphthalate	$\rho = 1,04 \text{ g.cm}^{-3}$ $T_f = -35^\circ\text{C}$	8,4%

Tableau II-7 : Composition de la suspension de coulage en bande (LSFG₈₂₇₃) (ρ la masse volumique; d_{50} la taille moyenne des grains; S_{BET} la surface spécifique; T_g la température de transition vitreuse; T_f la température de fusion)

La qualité de la suspension dépend de l'ordre d'introduction des différents constituants ainsi que des phases d'homogénéisation, car l'adsorption du dispersant sur la poudre peut être en concurrence avec celle du liant. La préparation de la suspension se fait alors en deux étapes, une première étape de désagglomération/dispersion de la poudre dans le solvant seul avec l'aide d'un dispersant et une deuxième avec l'ajout du liant et du plastifiant. Le protocole présenté à la Figure II-6 est optimisé afin d'obtenir une suspension de coulage homogène et parfaitement désaérée.

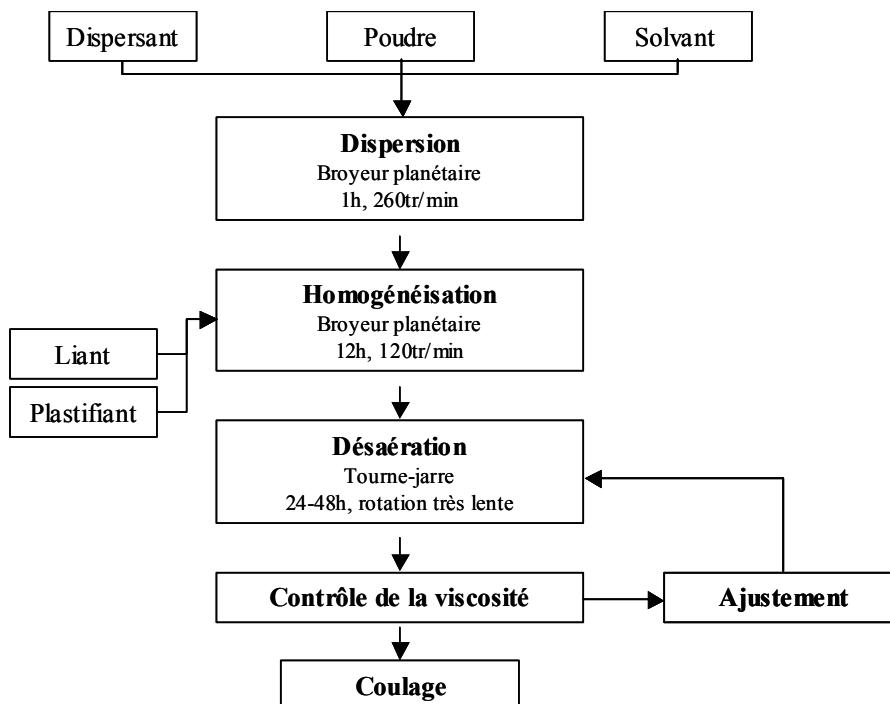


Figure II-6 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande.

III.1.2. Coulage en bande

Le coulage en bande consiste à laminier une suspension sur un support fixe à l'aide d'un sabot de coulage (Figure II-7) [54, 56]. Ce procédé nécessite que la suspension présente un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant. Ce comportement se traduit par une diminution de la viscosité lorsque la suspension est cisailée par les couteaux de coulage et une augmentation de la viscosité juste après le coulage (cisaillement nul). De cette façon, la bande obtenue peut être de faible épaisseur avec un arrangement des grains homogène dans son épaisseur. La sédimentation juste après le coulage est en effet réduite grâce à la viscosité élevée de la suspension au repos. Le séchage de la bande coulée est également un paramètre important à contrôler pour la qualité de la bande finale. Un séchage trop rapide peut entraîner des fissurations dans la bande. Le séchage est alors effectué sous une atmosphère saturée en solvant afin de réduire le gradient de concentration en solvant entre l'atmosphère et la surface de la bande au début de l'évaporation.

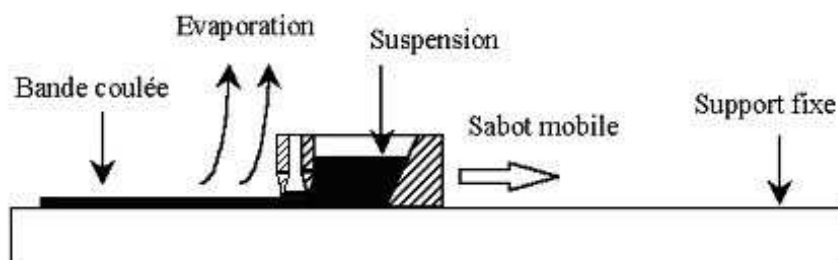


Figure II-7 : Dispositif de coulage en bande [54].

L'épaisseur de la bande est conditionnée par la vitesse (V) du sabot, la hauteur (h) entre le couteau et le support fixe, et bien sûr, par la rhéologie de la suspension. La vitesse du sabot est réglée de sorte que le gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$) appliqué corresponde à une viscosité de 1 Pa.s telle que, de façon approchée (vrai pour un fluide newtonien) :

$$V = \dot{\gamma} \cdot h \quad \text{Equation II-1}$$

Soit une vitesse de 1,20 m.min⁻¹ pour une hauteur de couteau de 0,5 mm et un gradient de cisaillement de 40 s⁻¹ (Figure II-8).

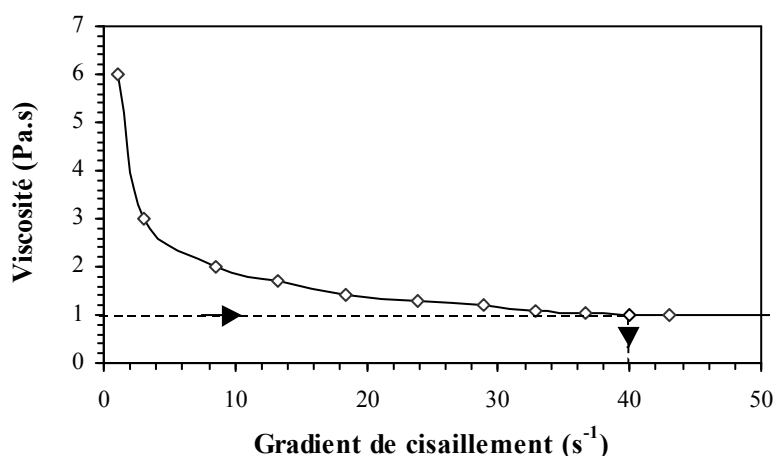


Figure II-8 : Rhéogramme d'une suspension de coulage (Carrimed, CSL 100). Une viscosité de 1 Pa.s correspond pour cette suspension, à un gradient de cisaillement de 40 s⁻¹.

Les bandes sont coulées sur un film mylar ® siliconé afin de faciliter leur décollement après séchage. Les bandes sèches obtenues ont une épaisseur de 110 µm.

III.1.3. Découpe et thermocompression

Des disques de 30 mm de diamètre sont poinçonnés dans les bandes séchées avec un emporte-pièce, puis empilés selon l'architecture finale désirée avant d'être thermocompressés. La température de thermocompression doit être suffisamment élevée, notamment au dessus de la T_g de la phase organique, mais ne doit pas provoquer le départ où la détérioration des constituants organiques. Le déplacement des particules et la relaxation des contraintes de séchage est alors possible dans une matrice organique ductile. Le cycle de pressage (température et pression appliquées) doit permettre l'obtention de pastilles cohésives sans délamination. Une température de 80°C et une pression de 50MPa permettent l'obtention de pastilles denses à plus de 95% après frittage avec nos formulations de coulage en bande.

III.1.4. Elaboration de couches poreuses

L'objectif est de réaliser des systèmes asymétriques planaires constitués d'une membrane dense et d'un support poreux par coulage en bande. Le catalyseur poreux peut également être élaboré par coulage en bande ou toute autre technique.

La littérature propose de nombreuses techniques permettant l'élaboration de céramiques poreuses ; le sous frittage, la réticulation d'une mousse céramique, l'infiltration d'une mousse organique ou encore l'ajout de corps porogènes [55]. L'objectif de cette étude est d'aboutir à une porosité suffisamment élevée et interconnectée pour permettre le passage de l'air à travers la couche poreuse jusqu'à la membrane dense, tout en assurant la tenue mécanique de l'ensemble. De plus, le support poreux doit être co-fritté avec la membrane et doit donc présenter un retrait similaire au frittage. Le procédé le plus pertinent semble être l'introduction d'un agent porogène dans la suspension de coulage. Cette technique consiste à générer de la porosité par élimination d'un agent porogène lors d'un traitement thermique. La porosité développée dépend du taux de porogène introduit dans la suspension de coulage, de la taille et de la forme de l'agent porogène. L'avantage de cette technique est de pouvoir contrôler l'homogénéité et la taille des pores et d'obtenir un matériau poreux avec des ligaments consolidés, ce qui permettra d'assurer la tenue mécanique du réacteur catalytique membranaire.

L'ajout de l'agent porogène dans la suspension de coulage se fait en fin d'étape d'homogénéisation, puis est suivi d'une nouvelle étape de mélange plus courte (4h)

(Cf. Figure II-6). Le reste du procédé est inchangé. L'introduction d'un agent porogène conduit à un ajustement du taux d'organiques et du taux de solvant dans la suspension en vue du co-frittage.

Le choix du porogène doit prendre en compte plusieurs critères :

- La non-solubilité du porogène dans le solvant,
- La compatibilité chimique du porogène avec les autres constituants de la suspension,
- L'élimination aisée lors d'un traitement thermique à basse température (typiquement inférieur à 600°C) ; aucun résidu ne devant subsister au début du frittage des particules céramiques,
- Une taille homogène et proche de la porosité finale souhaitée,
- La stabilité des pores lors du frittage ; la taille de l'agent porogène devant être typiquement 10 fois plus élevée que la taille des grains pour éviter la résorption de la porosité [57, 58].

Certains amidons tels que l'amidon de maïs ou la fécule de pomme de terre remplissent ces exigences (Tableau II-8) et ont été utilisés avec succès pour la réalisation de matériaux poreux par coulage en bande [55].

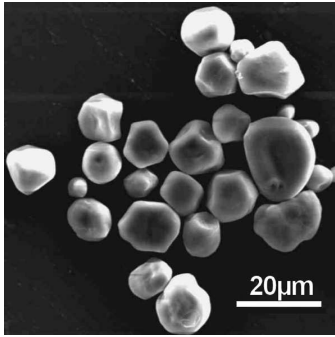
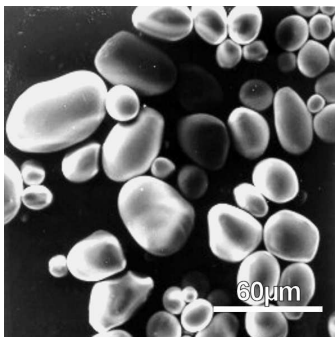
Porogène	d ₅₀	Fournisseur	Humidité (%massique)	Micrographie
Amidon de maïs	16µm	Roquette Frères	10 à 15%	
Fécule de pomme de terre	40µm	Roquette Frères	17 à 22%	

Tableau II-8 : Caractéristiques des amidons utilisés comme agent porogène dans les suspensions de coulage.

En raison du caractère fortement hygroscopique de ces amidons, ils sont préalablement étuvés avant de les introduire dans les suspensions organiques. Après coulage, les bandes séchées contenant ce type de porogènes sont conservées dans un dessiccateur afin d'éviter la reprise en eau, avec l'humidité de l'air, et le gonflement des particules de porogène, ce qui conduit à la détérioration de la bande crue.

Les membranes supportées sont réalisées en empilant et thermocompressant à 80°C et sous 50MPa des pastilles contenant un agent porogène et sans agent porogène.

III.2. Déliantage

Le frittage des membranes est précédé d'une étape de déliantage, destinée à éliminer par pyrolyse les organiques (liant, dispersant, plastifiant et agent porogène) introduits lors de la mise en forme. L'émission de gaz, résultant de la pyrolyse des organiques peut mener à une surpression dans le matériau, et ainsi à sa ruine. Il est donc nécessaire d'appliquer une

rampe de montée en température très lente ($<0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) afin d'évacuer progressivement les espèces volatiles issues de dégradation des organiques.

Les liants et plastifiants utilisés sont complètement dégradés dès 350°C et l'amidon de maïs dès 550°C . Finalement les cycles thermiques de déliantage seront différents selon que les membranes contiennent du porogène ou pas (Tableau II-9). Les températures de déliantage imposées étant largement supérieures à celles de la dégradation des organiques, aucun palier n'est nécessaire pendant les cycles thermiques.

	Montée		Descente	
Type de membrane	Vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
Sans porogène	0,3	400	20	amb.
Avec porogène	0,3	650	20	amb.

Tableau II-9 : Cycle thermique de déliantage.

IV. Conclusion

Les matériaux de type LMF_{821} ($M=\text{Ca, Sr, Ba}$) ont été synthétisés par une méthode de complexation par l'acide citrique en vue d'élaborer le support poreux des membranes supportées. Cette technique permet d'obtenir des poudres de grande pureté et de morphologie similaire à celle de LSFG_{8273} , matériau commercial de référence de la membrane.

Les caractéristiques physiques des poudres commerciales et synthétisées au laboratoire ont ensuite été adaptées au procédé de mise en forme par coulage en bande en vue d'obtenir des matériaux d'une densité relative supérieure à 95% pour la membrane. Le support poreux est obtenue à l'aide d'un agent porogène (amidon de maïs ou fécule de pomme de terre), ce qui permet d'obtenir des pores de taille contrôlée dans un matériau parfaitement consolidé et ainsi d'assurer la tenue mécanique du réacteur catalytique membranaire.

Dans le chapitre qui suit, l'étude s'oriente vers l'optimisation du co-frittage des couches dense et poreuse en vue d'élaborer des membranes supportées.

Chapitre III : Co-frittage de membranes supportées

I. Introduction

De nombreuses études ont mis en évidence la possibilité d'élaborer des membranes supportées [59, 60]. Cependant, les premiers résultats nécessitaient le frittage du support, puis le dépôt de la membrane dense et son frittage et enfin l'ajout d'une couche catalytique si nécessaire [59-62]. Le nombre de traitements thermiques important, augmente le coût d'élaboration des membranes supportées. Les études s'orientent actuellement vers l'élaboration de membranes supportées par co-frittage. Les procédés d'élaboration de telles membranes décrits dans la littérature sont le co-pressage, le dépôt de suspension ou encore le coulage en bande [59-63]. Au cours de cette étude, les membranes supportées sont élaborées par coulage en bande, thermocompression et co-frittage des couches dense et poreuse.

Ce chapitre traite donc de l'élaboration par co-frittage de membranes supportées avec LSFG₈₂₇₃ comme matériau de membrane dense.

Le matériau pour le support poreux doit répondre à certains critères. D'une part, la température de frittage, la cinétique de frittage et le retrait final doivent être similaires à ceux du matériau de la membrane dense. Ces paramètres sont pris en compte pour le co-frittage des deux matériaux. Des écarts importants de cinétiques de frittage ou de retraits finaux mèneraient à des déformations trop importantes des membranes supportées. D'autre part, le matériau du support poreux doit présenter des coefficients de dilatation proches de ceux de LSFG₈₂₇₃ pour éviter tout risque de fissuration ou de délamination des membranes supportées au cours de la phase de refroidissement du frittage et en cours de fonctionnement.

Pour ajuster le comportement du support à la membrane dense, plusieurs paramètres doivent être pris en compte :

- la formulation : elle influence la température de frittage et les coefficients de dilatation, critères essentiels du co-frittage.
- La microstructure : l'introduction d'un agent porogène dans le support poreux ne doit pas modifier les retraits au frittage des matériaux.

- Les caractéristiques des poudres : elles peuvent influencer le comportement au frittage des matériaux.

Dans un premier temps, une étude bibliographique a permis de répertorier les matériaux potentiels de support poreux aptes au co-frittage avec LSFG_{8273} . Puis l'identification finale des matériaux s'est faite en fonction de leur température de frittage et de leurs coefficients de dilatation.

Dans une première partie, les pré-requis des matériaux nécessaires à l'élaboration par co-frittage et à une bonne stabilité du réacteur en cours de fonctionnement sont décrits. Puis, les comportements dilatométriques des matériaux de support poreux sont étudiés et comparés à celui de LSFG_{8273} . Enfin, les essais de co-frittage avec les différents matériaux du support poreux sélectionnés et LSFG_{8273} sont présentés. Les observations, par Microscopie Electronique en Balayage et les analyses par Spectroscopie à Dispersion d'Energie (EDS) des membranes supportées ont permis de sélectionner la formulation optimale du matériau de support poreux.

II. Pré-requis pour l'élaboration par co-frittage

II.1. Conditions opératoires

Le choix des matériaux du support poreux nécessite de tenir compte des conditions opératoires auxquelles seront soumises les membranes supportées. En cours de fonctionnement, la membrane sera soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène et à une température comprise entre 800°C et 1000°C.

La Figure III-1 représente le profil du gradient de pression partielle d'oxygène (pO_2) à travers les deux couches du système asymétrique. La membrane dense subit un fort gradient de pO_2 alors que le support poreux est soumis à un faible gradient de pO_2 [64]. Le support poreux pouvant être actif pour la dissociation de l'oxygène (Cf Chapitre IV), une délocalisation de la dissociation de l'oxygène dans le support poreux peut avoir lieu, ce qui suppose que la pression partielle d'oxygène au niveau de l'interface II peut être légèrement inférieure à celle de l'air.

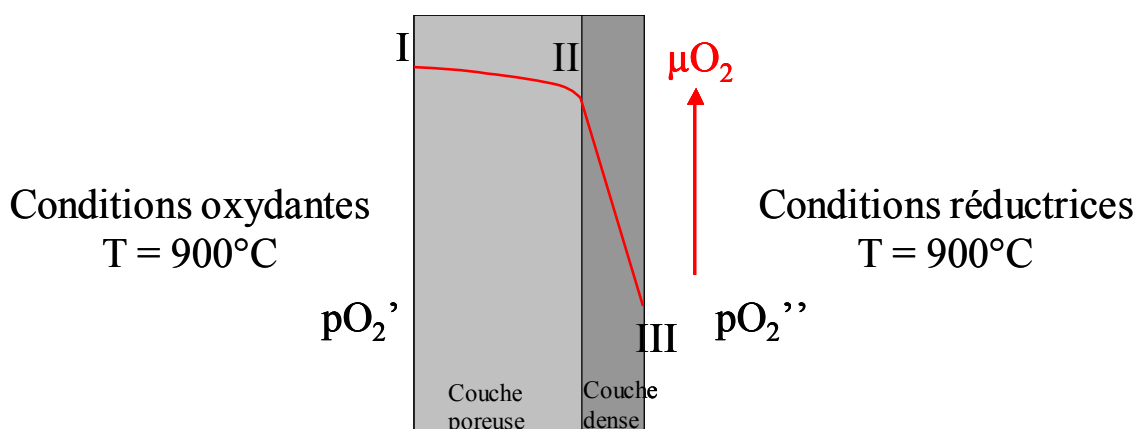


Figure III-1 : Gradient de pression partielle d'oxygène à travers une membrane supportée.

Compte tenu de ces conditions de fonctionnement et étant donné les variations dimensionnelles engendrées par les différences de pression partielle d'oxygène, de température et de compositions (Cf Chapitre III §II.2.), des contraintes importantes peuvent être localisées au niveau de l'interface entre les deux couches. Dans ces conditions, pour éviter la fissuration de la membrane ou la délamination des deux couches en cours de fonctionnement, il est nécessaire que les deux matériaux présentent des coefficients de dilatation très proches dans les conditions opératoires de pression partielle d'oxygène et de

température. La pO_2 à l'interface des deux couches étant supposée légèrement plus faible que celle de l'air, il est nécessaire d'étudier le comportement dilatométrique des deux couches sous air mais également dans des conditions de pression partielle d'oxygène plus faible comme sous azote.

II.2. Comportement dilatométrique des pérovskites

II.2.1. Influence du couple (T, pO_2)

Les matériaux pérovskites présentent un comportement dilatométrique particulier en fonction de la température et de l'atmosphère. La Figure III-2 présente le comportement dilatométrique typique de ces matériaux (frittés sous air) en fonction de la température sous air et sous azote.

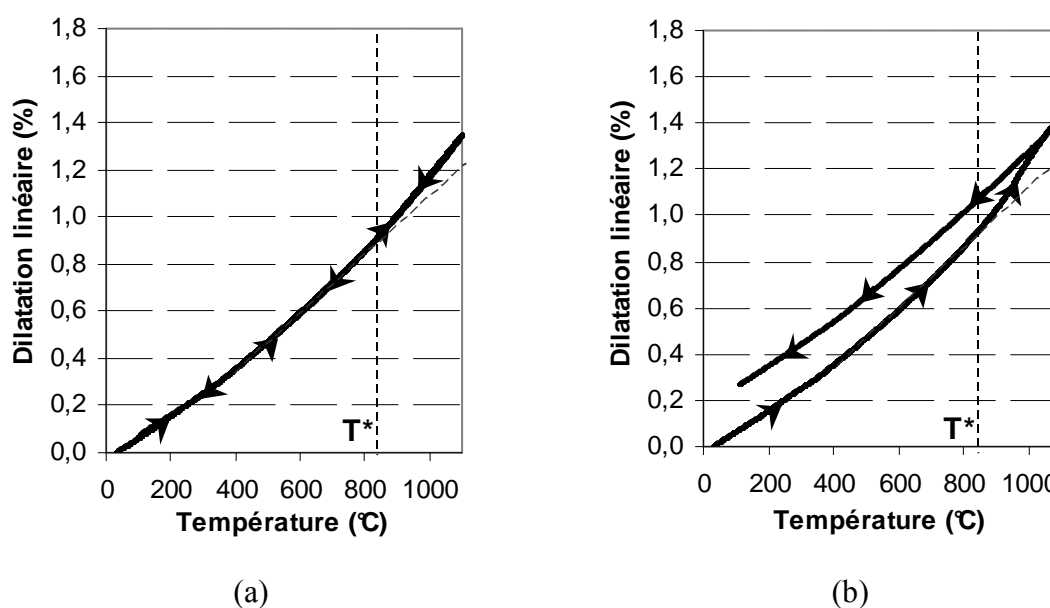


Figure III-2 : Dilatation linéaire typique d'une pérovskite LSFG₈₂₇₃ en fonction de la température pour deux atmosphères : (a) balayage d'air, (b) balayage d'azote (30ml/min).

Une augmentation brutale de la dilatation est observée au delà de la température appelée T^* et est associée à une perte de masse (Figure III-3). Les pertes de masse sont différentes en fonction de l'atmosphère. Les variations de masse sont entièrement réversibles lorsque le traitement thermique est effectué sous un balayage d'air. Au contraire sous une atmosphère neutre (N_2), aucune reprise de masse de l'échantillon n'est observée au retour à la température ambiante.

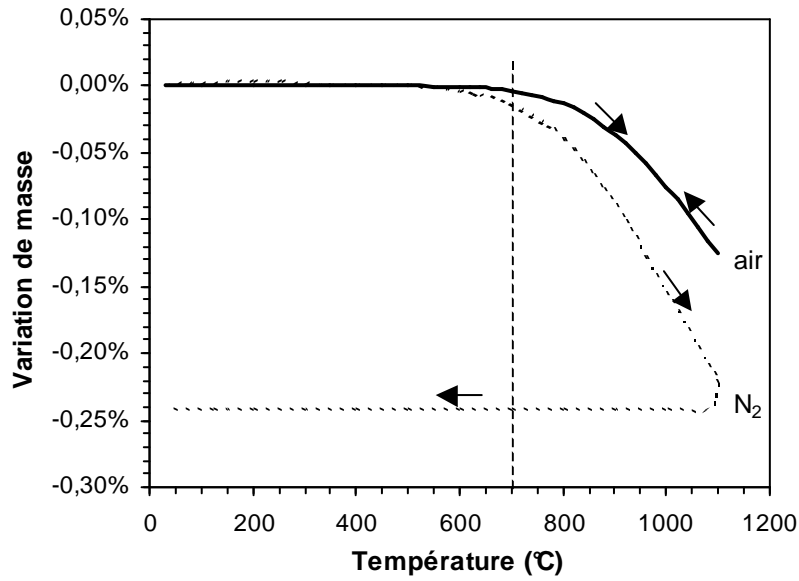


Figure III-3 : Variation de masse de LSFG₈₂₇₃ en fonction de la température pour deux atmosphères (air et N₂).

Cette variation de masse est totalement imputable aux échanges d'oxygène entre le matériau et l'atmosphère environnante à haute température ($T > T^*$) :



Dans un premier temps, nous avons considéré que le fer n'est présent que sous les formes ioniques Fe^{3+} et Fe^{4+} dans la gamme de pO_2 étudiée ($pO_2 \geq 10^{-5} \text{ atm}$), l'équilibre entre les défauts ponctuels s'écrit alors [65, 66] :



Lorsque la température augmente ou que la pression partielle d'oxygène diminue, le matériau perd de l'oxygène, ce qui induit la réduction du Fe^{4+} en Fe^{3+} pour conserver l'électroneutralité du matériau (Cf Chapitre I, §II.2.2 p10). Ainsi le taux de lacunes d'oxygène augmente et la conduction ionique augmente.

Il est admis dans la littérature que la cause de la variation dimensionnelle des conducteurs mixtes de type pérovskite est directement liée à la sous-stœchiométrie en oxygène, en l'absence de transition de phase [24, 67]. En effet, à haute température ($T > T^*$), le départ d'oxygène de la structure pérovskite provoque une expansion du volume de la maille. Deux contributions à cette expansion volumique ont pu être identifiées :

- La répulsion coulombienne des cations due au départ d'oxygène,
- La réduction des ions Fe^{4+} en Fe^{3+} (Equation III-2). Les ions Fe^{3+} ont un rayon ionique (0,64 Å) supérieur à celui des ions Fe^{4+} (0,58 Å).

Ce phénomène appelé "dilatation chimique induite" est d'autant plus important que l'atmosphère environnant le matériau est réductrice [24, 68]. On considère alors, une dilatation purement thermique à basse température ($T < T^*$) et une dilatation thermique à laquelle s'ajoute une "dilatation chimique induite" à haute température. La température T^* dépend de la formulation du matériau, de la pression partielle d'oxygène mais également de la vitesse de montée en température.

Le comportement dilatométrique est totalement réversible quand le matériau est soumis à un balayage d'air ce qui n'est pas le cas sous balayage d'azote. Sous atmosphère neutre et pour un matériau fritté sous air, l'oxygène évacué lors de la montée en température ne peut être repris en totalité, puisque la pression partielle d'oxygène est plus faible que lors du frittage. Le matériau s'équilibre alors, avec la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnante dont dépend la concentration en lacunes d'oxygène. Cela implique que seule la dilatation thermique est observée au cours de la descente.

II.2.2. Coefficients de dilatation spécifiques

Les coefficients de dilatation peuvent être déterminés à partir des courbes expérimentales (Figure III-2). En plus de la dilatation purement thermique, la dimension caractéristique du matériau L évolue avec sa stœchiométrie en oxygène, elle-même fonction du couple ($T, p\text{O}_2$). La Figure III-4 schématise l'évolution dimensionnelle et les coefficients de dilatation associés en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène d'un matériau pérovskite.

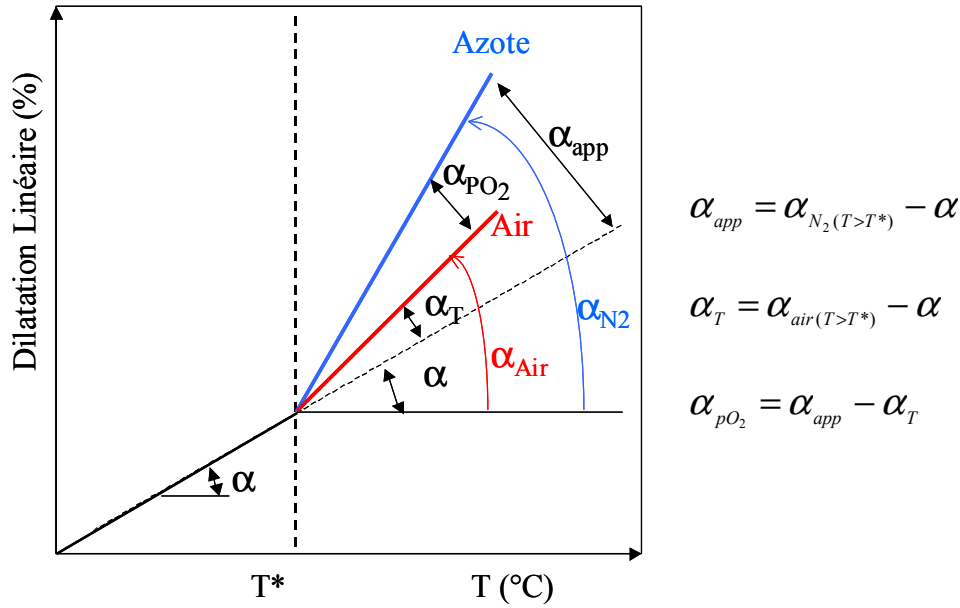


Figure III-4 : Dilatation linéaire typique des pérovskites sous différentes atmosphères.

A basse température ($T < T^*$) seule la dilatation thermique liée aux vibrations du réseau cristallin est considérée et les coefficients de dilatation sont similaires sous air ($pO_2 = 0,21$ atm) et sous azote ($pO_2 = 10^{-5}$ atm). A haute température ($T > T^*$), la dilatation évolue en fonction de la température et de la pO_2 , ce qui permet de définir des coefficients de dilatation spécifiques. La dilatation apparente α_{app} ($\epsilon/\Delta T$) encore appelée "dilatation chimique induite", est la somme des dilatations résultant de la variation du volume de la maille avec la variation de température α_T et de celle liée à la variation de pression partielle d'oxygène α_{pO_2} .

II.2.3. Influence sur les membranes supportées

La membrane étant soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, la différence de dilatation entre ses deux faces est la cause principale de risque de rupture. L'introduction de gallium sur le site B de la pérovskite permet de réduire la quantité globale de fer et par conséquent, de limiter la variation dimensionnelle liée au changement de valence des ions ferriques lorsque le couple (T , pO_2) varie [16, 24]. La formulation LSFG₈₂₇₃ est une des compositions de la famille de matériaux $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ ($x < 0,5$, $y < 0,5$) étudiée par Air Liquide, qui permet de minimiser au mieux l'écart de dilatation du matériau entre les deux atmosphères [16, 34, 35].

De plus, dans le cas de membranes supportées, un autre risque de rupture est la délamination entre la membrane dense et le support poreux si le comportement dilatométrique du support est différent de celui de la membrane dense [67]. Il est donc nécessaire que le matériau du support poreux présente des coefficients de dilatation proches de ceux de la membrane dense afin de limiter les risques de délamination et de fissures au cours du frittage (refroidissement) et en cours de fonctionnement. L'idéal serait d'utiliser le même matériau que celui constituant la membrane dense, cependant en raison du coût important de ses précurseurs un matériau sans gallium est choisi. Or, le comportement dilatométrique des pérovskites est très fortement lié à leur nature chimique comme l'ont montré Atkinson et al [69]. L'objectif est donc de déterminer la formulation optimale du support poreux afin qu'il s'accorde au mieux à la membrane dense, en terme de coefficients de dilatation.

Suite à une étude bibliographique, trois formulations ont été sélectionnées : $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$. En effet, elles sont chimiquement proches du matériau de membrane dense, mais sans gallium ce qui correspond au cahier des charges définis précédemment (Cf. chapitre I § III.2.2 p15). De plus, ces formulations présentent des températures de frittage proches de celle du matériau LSFG_{8273} , contrairement à des matériaux du type $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}_{3-\delta}$ qui ont des coefficients de dilatations proches mais des températures de frittage supérieures [70]. Le comportement dilatométrique de ces trois matériaux est décrit dans le paragraphe suivant.

III. Etude du comportement dilatométrique des formulations du support poreux

Le comportement dilatométrique des trois formulations retenues pour le support poreux est étudié sous air et sous azote puis comparé à celui de la membrane LSFG_{8273} .

III.1. Protocole opératoire

Les coefficients de dilatation des matériaux LMF_{821} ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et LSFG_{8273} ont été mesurés à partir de la variation de longueur d'une barrette frittée sous air (dilatomètre Setaram Setsoft 2400). Les échantillons frittés à $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$ sous air ont tous une densité relative supérieure à 95% de la densité théorique et ne présentent pas de fissures. Lors du frittage, la descente en température se fait très lentement afin que les échantillons soient le

plus proche possible de l'équilibre avec l'atmosphère environnante. Les variations de longueur des barrettes sont mesurées entre la température ambiante et 1100°C avec des rampes de montée et de descente en température de 4°C/min sous balayage d'air et sous balayage d'azote (débit 30ml/min).

III.2. Résultats

Les courbes dilatométriques obtenues (Figure III-5 et Figure III-6) pour les différents composés ont été traitées de façon à déterminer les coefficients de dilatation (CET) à basse température ($T < T^*$) et à haute température ($T > T^*$). Les évolutions des dérivées des courbes dilatométriques en fonction de la température sont tracées dans les encadrés. Ainsi, des transitions de phases ont pu être mises en évidence dans les cas de LSF_{821} , LCF_{821} et LSFG_{8273} respectivement à 380°C, 800°C et 320°C.

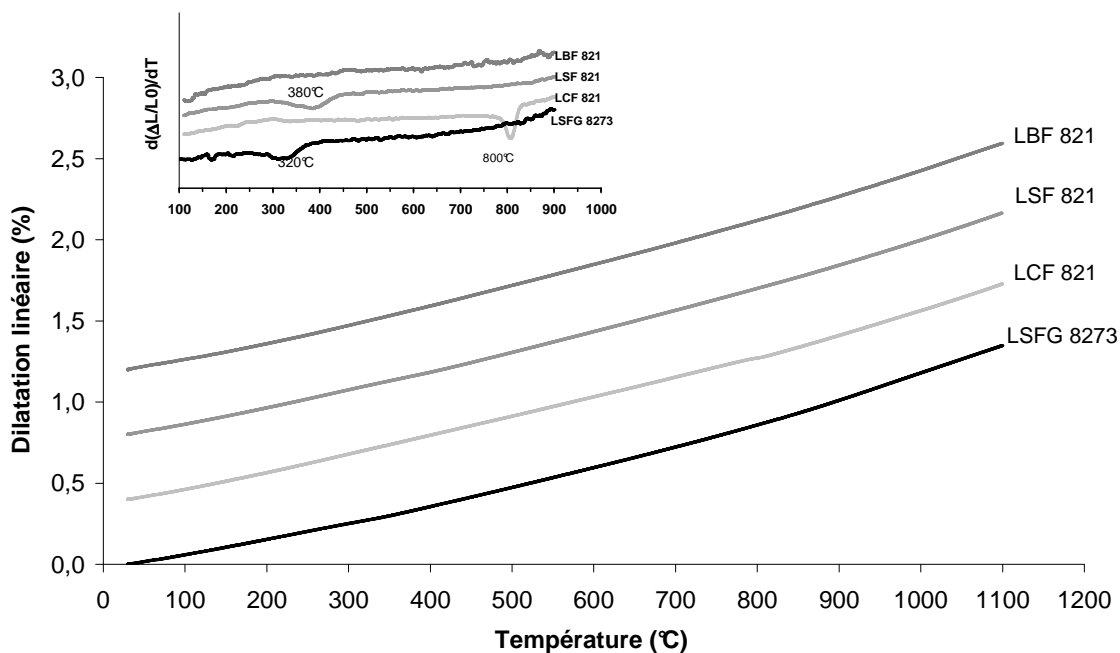


Figure III-5 : Dilatation linéaire des formulations LMF_{821} ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et LSFG_{8273} sous air (4°C/min). Les courbes sont décalées arbitrairement afin d'éviter la superposition.

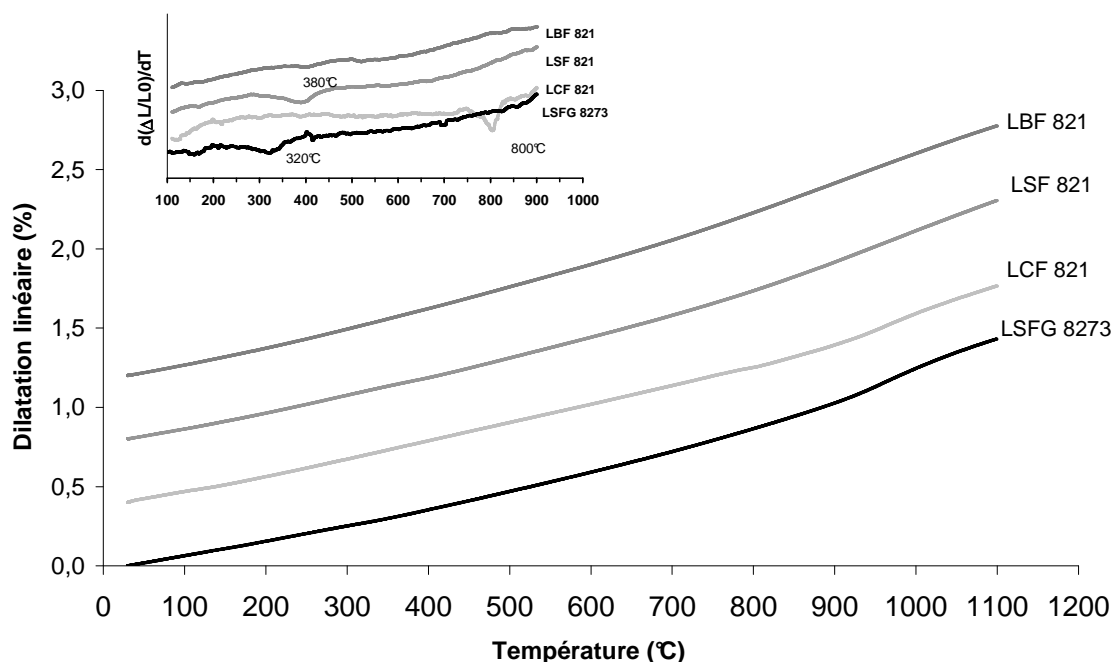


Figure III-6 : Dilatation linéaire des formulations LMF₈₂₁ (M=Ca, Sr, Ba) et LSFG₈₂₇₃ sous azote (4°C/min). Les courbes sont décalées arbitrairement afin d'éviter la superposition.

L'évolution de la structure cristalline de LSFG₈₂₇₃ a été mesurée par diffraction des rayons X en température au laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) de Lille. Une transition de phase de monoclinique (groupe d'espace P2/c) à rhomboédrique (groupe d'espace R-3c) a été confirmée entre 200°C et 300°C (Figure III-7). Cette transition de phase est observée sous les deux atmosphères dans la même gamme de température et le paramètre de maille a évolue fortement dans les deux cas. Sous balayage d'azote, la transition de phase se produit à une température supérieure (300°C-400°C) lors de la descente en température (Figure III-7.b).

Lors de la descente en température sous air, le matériau reprend tout l'oxygène qu'il a perdu à la montée. Par contre, sous azote, le matériau se met en équilibre avec la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnante et l'oxygène perdu ne peut être que partiellement repris à la descente en température (Figure III-3). La différence de température de transition de phase entre la montée et la descente sous azote pourrait s'expliquer par la différence de sous-stœchiométrie en oxygène qui provoque une expansion du volume de la maille (Tableau III-1).

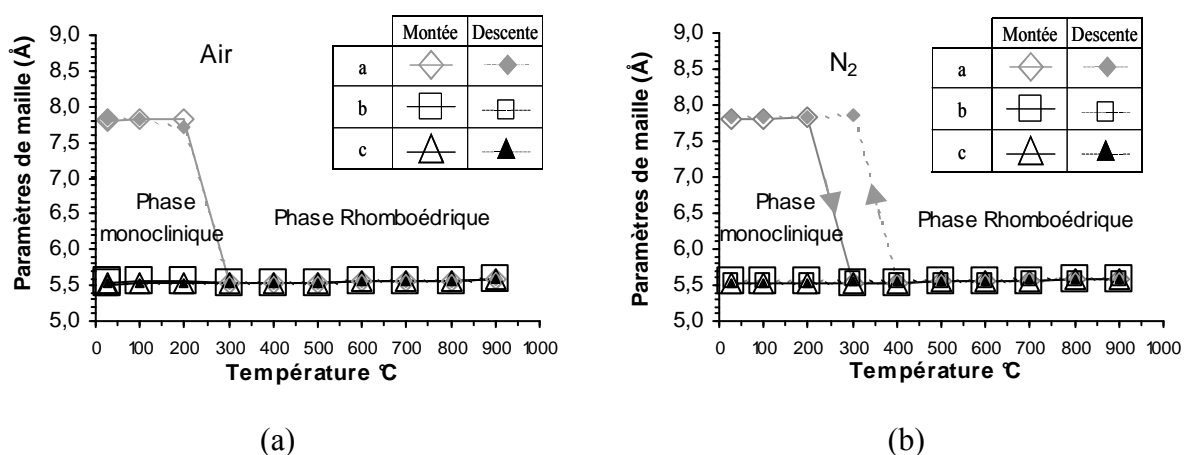


Figure III-7 : Evolution des paramètres de maille de LSF₈₂₇₃ en fonction de la température (a) sous air et (b) sous azote.

Paramètres de maille	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Initiaux	7,81 ₇	5,54 ₇	5,52 ₇	90,104	239,6 ₄
Finaux sous air	7,81 ₂	5,54 ₆	5,51 ₈	90,06	239,1 ₁
Finaux sous azote	7,83 ₀	5,55 ₅	5,52 ₉	90,01	240,5 ₃

Tableau III-1 : Paramètres de maille de LSF₈₂₇₃ avant et après les analyses par DRX sous air et sous azote.

Dans le cas de LSF₈₂₁ la transition de phase d'une structure orthorhombique à rhomboédrique a été étudiée dans la littérature [25, 26, 71, 72]. Elle se produit vers 380°C d'après les courbes de dilatations. L'influence de la composition de la pérovskite, et plus particulièrement du taux de fer sur la température de transition de phase a été mise en évidence par Tai et al [25, 26]. Plus le taux de fer est important, plus la transition de phase est décalée vers les hautes températures, ce qui explique la différence entre LSF₈₂₁ et LSF₈₂₇₃.

Dans le cas de LCF₈₂₁, l'existence de la transition de phase n'a pas pu être vérifiée. Cependant, il semblerait que la température à laquelle elle survient coïncide avec T*, c'est-à-dire 800°C, comme le montre les dérivées premières des courbes dilatométriques.

Dans le cas de LBF₈₂₁, aucune transition de phase n'est visible sur les courbes dilatométriques. Il est possible qu'elle survienne à des températures inférieures à 100°C ce qui la rendrait difficilement détectable par dilatométrie, ou encore que le volume initial de la maille LBF₈₂₁, largement supérieur aux volumes des mailles cristallines des autres matériaux, permette d'éliminer cette transition de phase (Cf. tableau II-5 chapitre II).

Les coefficients de dilatation calculés sont reportés dans le Tableau III-2. Les matériaux LCF_{821} et LBF_{821} présentent deux coefficients de dilatations alors que trois coefficients de dilatation peuvent être déterminés dans les cas des matériaux LSFG_{8273} et LSF_{821} . La phase rhomboédrique de ces matériaux à haute température présente deux coefficients de dilatation supérieurs à celui de la phase monoclinique ou orthorhombique à basse température. Un coefficient de dilatation pour des températures comprises entre 400°C et 800°C et un autre pour des températures supérieures, induit par l'expansion chimique du matériau. De ce fait la température T^* est toujours comprise dans la même gamme de température (800°C-850°C).

Composition	CET moyen sous air			CET moyen sous azote		
	Température (°C)	$\alpha \times 10^6$ (°C ⁻¹)		Température (°C)	$\alpha \times 10^6$ (°C ⁻¹)	
LSFG_{8273}	100-400	$\alpha_{\text{monoclinique}}$	9,72	100-400	$\alpha_{\text{monoclinique}}$	9,52
	400-800	$\alpha_{\text{rhomboédrique}}$	12,36	400-800	$\alpha_{\text{rhomboédrique}}$	12,40
	850-1100	α_{air}	16,84	850-1100	α_{N_2}	20,88
LCF_{821}	100-800	α	11,73	100-850	α	11,55
	880-1100	α_{air}	15,59	850-1100	α_{N_2}	20,04
LSF_{821}	100-400	$\alpha_{\text{monoclinique}}$	10,30	100-400	$\alpha_{\text{monoclinique}}$	10,00
	400-800	$\alpha_{\text{rhomboédrique}}$	13,16	400-850	$\alpha_{\text{rhomboédrique}}$	13,13
	850-1100	α_{air}	16,22	850-1100	α_{N_2}	21,50
LBF_{821}	100-800	α	12,56	100-700	α	13,07
	850-1100	α_{air}	16,18	750-1100	α_{N_2}	20,33

Tableau III-2 : Coefficients de dilatation sous air et sous azote des matériaux LSFG_{8273} , LCF_{821} , LSF_{821} et LBF_{821} .

L'influence du dopant du site A sur les coefficients α_{app} et α_T , définis sur la Figure III-2, est représentée sur la Figure III-8.

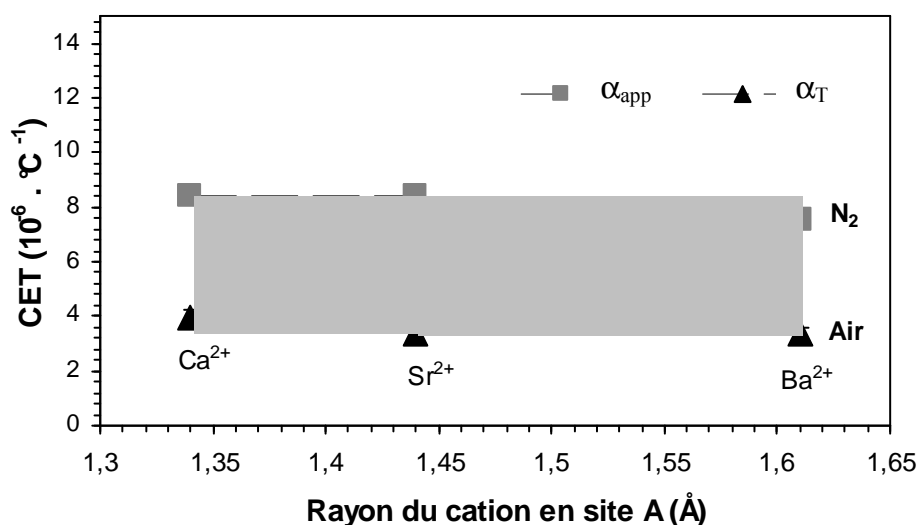


Figure III-8 : Coefficients α_{app} et α_T des matériaux LMF₈₂₁ (M=Ca, Sr, et Ba) pour $T > T^*$.

Les coefficients α_{app} , α_{PO_2} et α_T sont définis à la Figure III-4 et α_{PO_2} est représenté par la partie grisée de la Figure III-8. Ces trois coefficients ne présentent pas d'évolution significative en fonction de la nature du dopant, indiquant que la nature du dopant en site A n'a que peu d'influence sur les coefficients de dilatation à haute température ($T > T^*$).

III.3. Conclusion

Les trois formulations étudiées, LCF₈₂₁, LSF₈₂₁ et LBF₈₂₁, présentent des coefficients de dilatation proches de ceux de LSFG₈₂₇₃ sous air et sous azote, et plus particulièrement LSF₈₂₁ qui présente également une transition de phase similaire à celle de LSFG₈₂₇₃ dans la même gamme de température. Ce sont donc trois candidats potentiels pour le co-frittage. Ces trois matériaux sont par la suite co-frittés avec LSFG₈₂₇₃ pour obtenir des membranes supportées.

IV. Co-frittage de membranes supportées

IV.1. Frittage de LSFG₈₂₇₃

Le frittage est destiné à consolider le compact de poudre en une membrane dense et cohésive. Les caractéristiques de la poudre ainsi que le cycle de frittage conditionnent en grande partie la microstructure finale de la membrane.

Le cahier des charges industriel impose de co-fritter le réacteur sous air et à la température la plus basse possible afin de réduire les coûts d'élaboration. Une étude préliminaire a été menée pour évaluer le retrait et les conditions de frittage optimales de LSFG₈₂₇₃ lors d'un frittage sous air. Dans un premier temps, la surface spécifique de la poudre LSFG₈₂₇₃ a été ramenée à 10m²/g par broyage par attrition, ce qui permet de densifier le matériau à une température assez faible, i.e. 1250°C. Le frittage naturel de LSFG₈₂₇₃ à 1250°C pendant 2h sous air conduit à un retrait linéaire de l'ordre de 18 à 19% et à une densité relative apparente supérieure à 96% (Figure III-9).

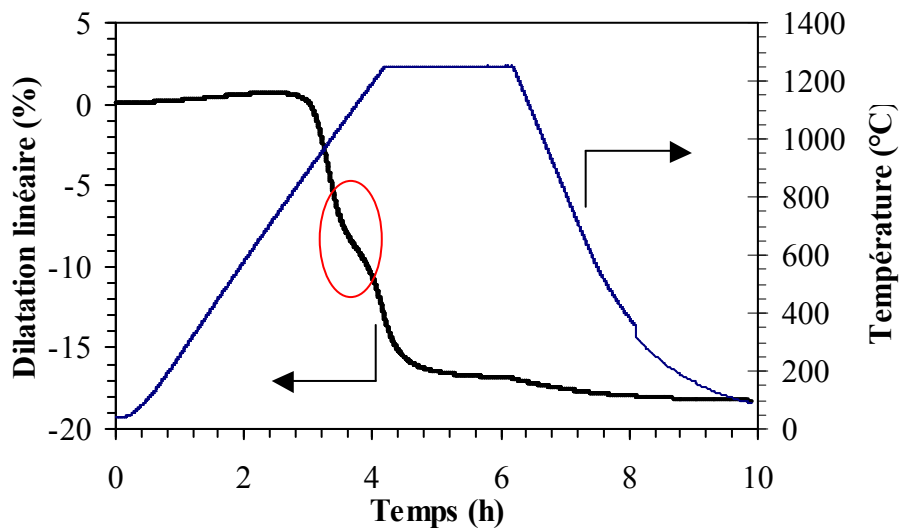


Figure III-9 : Retrait au frittage de LSFG₈₂₇₃.

La microstructure résultant du cycle donné à la Figure III-9 a été observée au MEB sur une fracture. Les joints de grains ont été révélés par une attaque thermique après polissage (Figure III-10).

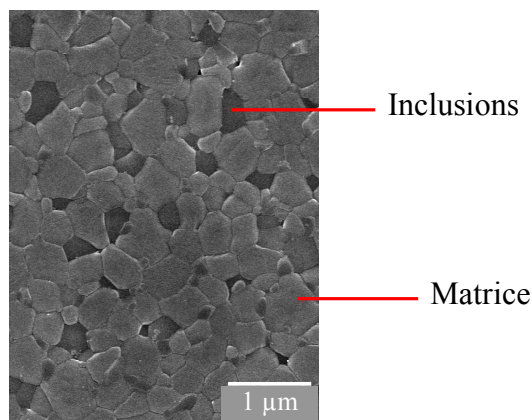


Figure III-10 : Micrographie d'une membrane frittée à 1250°C/2h sous air.

L'observation MEB de la membrane dense frittée à 1250°C pendant 2h sous air révèle la présence d'inclusions plus riches en gallium et en strontium que la matrice, mises en évidence par des analyses EDS (Figure III-11). Ces phases ne sont pas détectées par diffraction des rayons X, probablement en raison de la limite de détection (Cf chapitre II, figure II-5). D'autre part, la taille moyenne des grains a été estimée à 0,5µm par analyse d'image [35]. Le matériau est totalement densifié après ce traitement thermique.

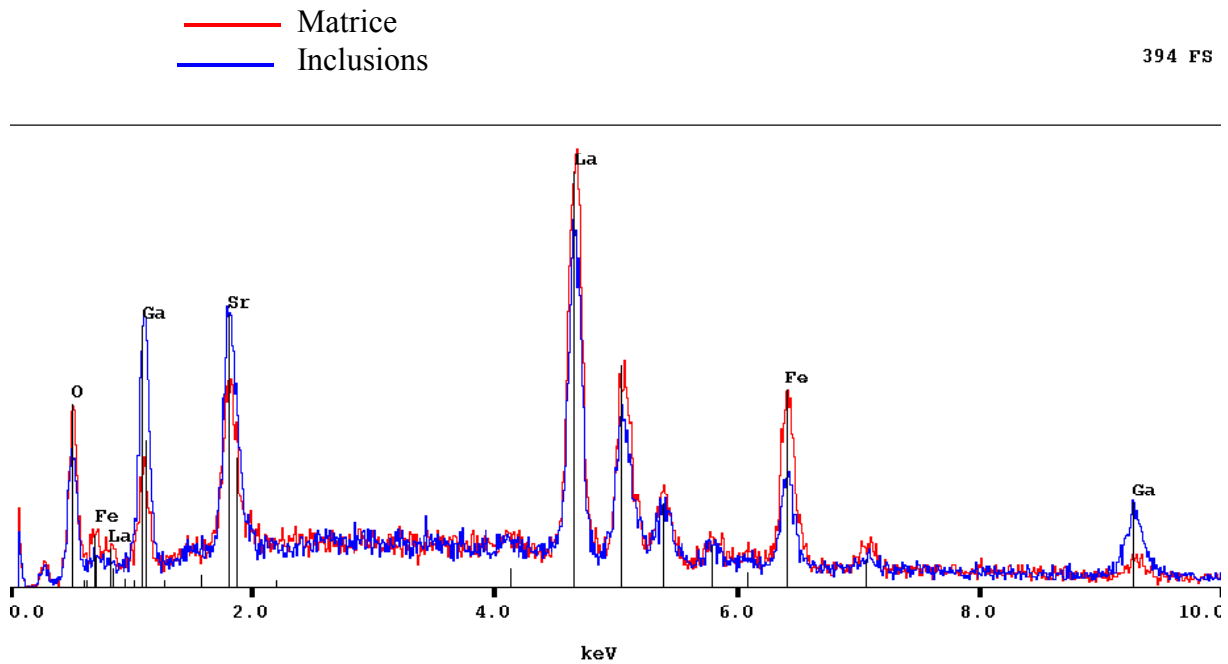


Figure III-11 : Analyses EDS réalisées sur LSFG₈₂₇₃ fritté à 1250°C pendant 2h sous air.

Le ralentissement de la vitesse de densification observé sur la Figure III-9 vers 1000°C est attribué à la formation de La₂O₃ au cours du frittage. L'apparition de cette phase vers 1000°C a été confirmée par diffraction des rayons X (Figure III-12). Ces inclusions aux joints de grains freinent la mobilité des joints de grains. Toutefois, cette phase secondaire est décelée en très faible quantité (Cf. chapitre 2, figure II-5, p28).

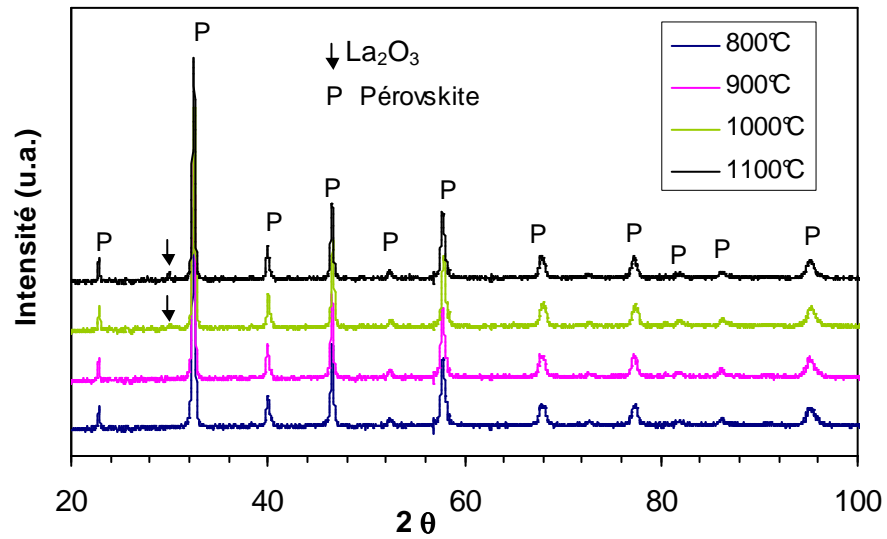


Figure III-12 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X de LSFG₈₂₇₃ au cours du frittage.

IV.2. Co-frittage LSFG₈₂₇₃ dense/ LMF₈₂₁ poreux

La Figure III-13 illustre les défauts induits lors d'un co-frittage de deux matériaux qui n'ont pas les mêmes comportements dilatométriques au frittage. Par exemple, des températures de début de frittage différentes entre les deux matériaux conduisent à une délamination des deux couches. Des cinétiques de frittage différentes ou des retraits finaux différents provoquent des déformations de la membranes, des fissures, ou encore conduisent à la présence de pores piégés dans la structure.

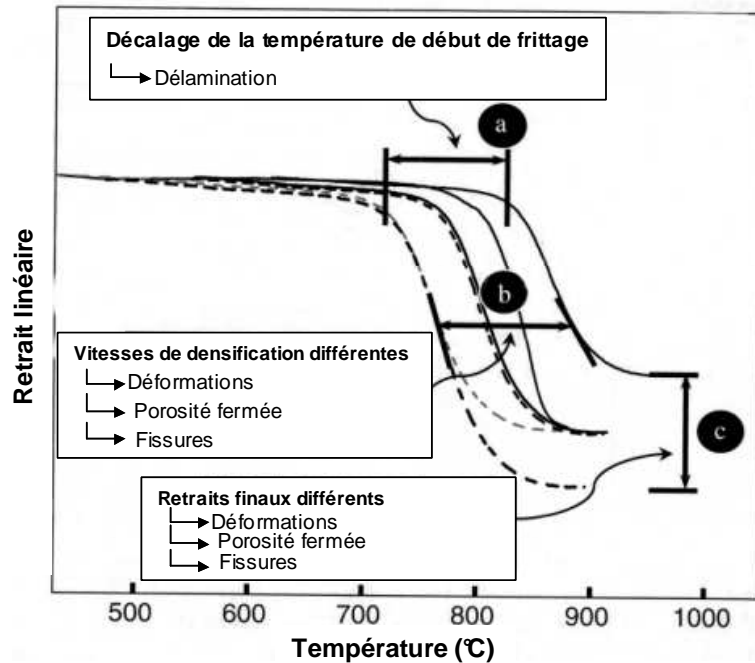


Figure III-13 : Représentation schématique des défauts induits par des comportements au frittage différents dans le cas d'un co-frittage [73].

Le co-frittage de la membrane dense avec le support poreux doit mener à la densification totale de la membrane dense pour qu'elle soit étanche aux gaz. Le support poreux doit donc fritter dans les mêmes conditions que celles de la membrane dense, c'est-à-dire 1250°C pendant 2h sous air. De plus, afin d'éviter tout risque de fissuration ou de sous-densification de la membrane dense, il est nécessaire que les deux matériaux présentent le même retrait final ainsi que des cinétiques de frittage proches.

IV.2.1. Protocole d'ajustement des comportements dilatométriques

Le retrait est contrôlé par le taux de compaction en cru des matériaux après thermocompression, lui même contrôlé par le taux d'organiques (liant + plastifiant) contenus dans la suspension de coulage en bande. Plus le taux de compaction en cru du matériau est élevé (taux d'organiques faible) et moins le retrait est important. Un faible retrait au frittage est préférable pour minimiser les risques de fissuration, cependant le taux d'organiques dans la suspension de coulage doit être suffisant pour assurer la cohésion de la bande en cru et permettre la découpe et la thermocompression des différentes couches sans délamination. Une légère résorption des pores les plus petits pouvant se produire, il est préférable d'ajuster les retraits du support sur des matériaux poreux.

Les cinétiques de frittage peuvent être contrôlées par la surface spécifique des poudres ainsi que par le taux de compaction. Plus la surface spécifique de la poudre est élevée, plus la température de début de frittage est basse et plus les cinétiques de frittage sont rapides. Les caractéristiques des poudres sont donc un paramètre important pour le co-frittage.

Afin de pouvoir co-fritter le support poreux et la membrane dense, les retraits au frittage des deux matériaux sont comparés par dilatométrie (DI-24 Adamel-Lhomargy). Les cinétiques de frittage et le retrait final de LSFG₈₂₇₃ sont fixés (Figure III-9) et c'est le comportement dilatométrique des couches poreuses qui est ajusté via la surface spécifique (Cf. chapitre II §II.4, p26) et le taux de compaction afin d'obtenir des membranes planes après co-frittage. Le retrait des supports est mesuré sur des échantillons contenant un porogène (amidon de maïs) à 45% en volume par rapport au volume de poudre, de 5mm de long usinés dans des membranes thermocompressées. Ce taux de porogène doit permettre d'obtenir une porosité finale interconnectée et totalement ouverte.

IV.2.2. Cas de $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LCF₈₂₁)

Dans le cas du support poreux de formulation LCF₈₂₁, le taux de compaction en cru de LCF₈₂₁ (54%) est proche de celui de celui de LSFG₈₂₇₃ (53%), pourtant le support présente un retrait beaucoup plus important que celui de la membrane dense avec une cinétique de frittage très différente (Figure III-14). Les bicouches obtenus par co-frittage de ces deux matériaux sont déformés et présentent une courbure concave très importante du côté du support poreux LCF₈₂₁.

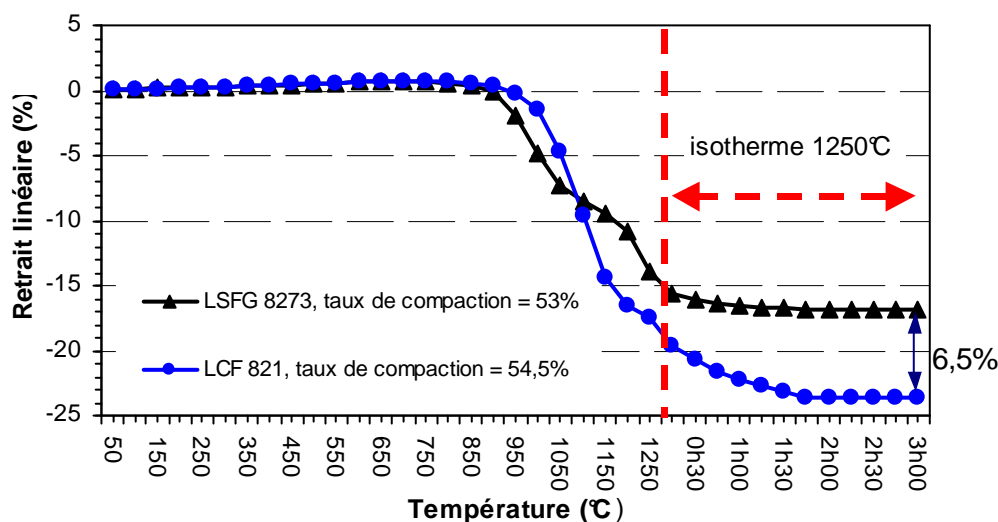


Figure III-14 : Retrait au frittage sous air des matériaux LCF₈₂₁ avec porogène et LSFG₈₂₇₃.

Le retrait plus important du support poreux s'accompagne d'une résorption importante de la porosité ouverte. La porosité observée et mesurée du support est totalement fermée et de l'ordre de 7% en volume (Figure III-15). La microstructure particulière du support après frittage laisse supposer l'apparition d'une phase liquide au cours du frittage, probablement responsable de la résorption de la porosité.

La porosité après frittage étant très faible et totalement fermée, le support ne répond pas au cahier des charges.

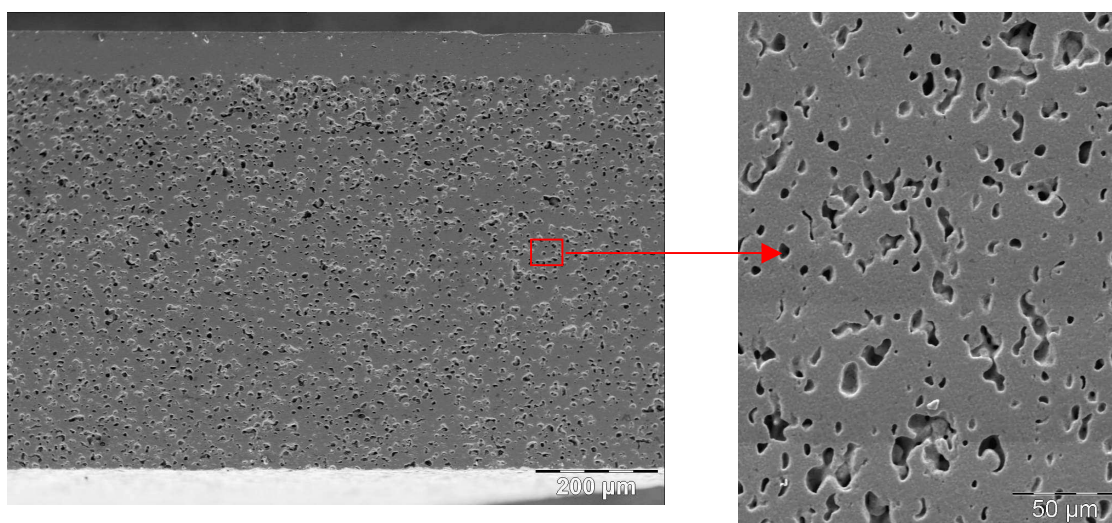


Figure III-15 : Micrographies d'un bicouche LSGF₈₂₇₃ dense/ LCF₈₂₁ poreux fritté à 1250°C/2h sous air.

Les analyses EDS réalisées de part et d'autre de l'interface (20µm) entre les deux couches ont montré que les ions Ca^{2+} avaient diffusé dans la membrane dense (Figure III-16). Le gallium diffuse également dans la couche poreuse. Cette interaction contribue à appauvrir la membrane dense en gallium tout en l'enrichissant en calcium, ce qui peut avoir des conséquences sur les propriétés de conduction de la membrane dense ainsi que sur sa stabilité dimensionnelle en fonctionnement.

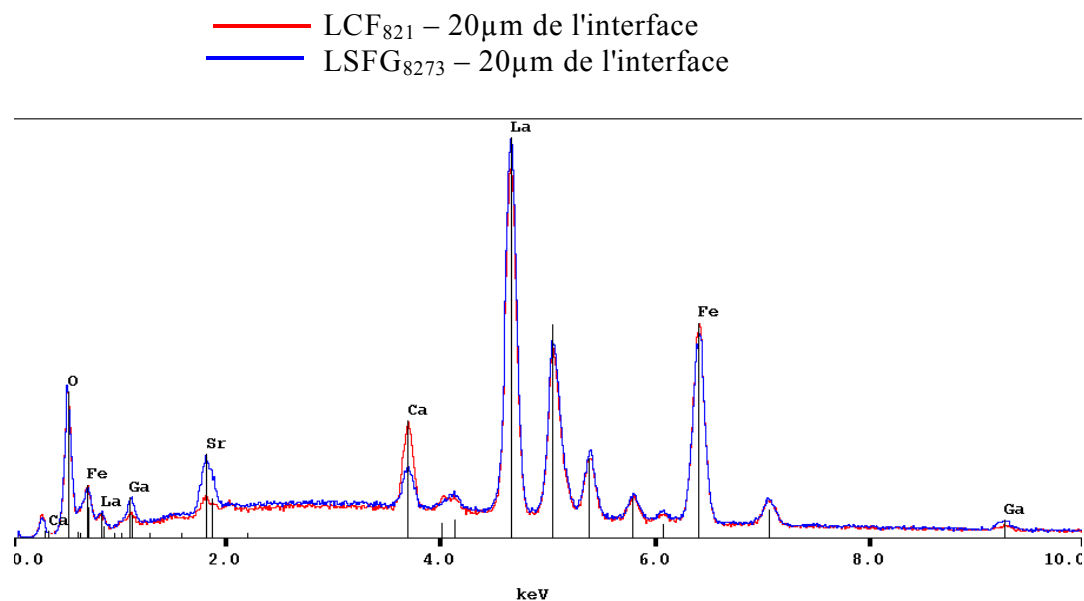


Figure III-16 : Analyses EDS réalisées à l'interface LSFG₈₂₇₃ dense/ LCF₈₂₁ poreux fritté à 1250°C/2h sous air.

La résorption de la porosité du support au cours du frittage et son interaction chimique avec le matériau de la membrane dense n'ont pas permis de retenir la formulation LCF₈₂₁ comme support poreux.

IV.2.3. Cas de La_{0,8}Sr_{0,2}FeO_{3-δ} (LSF₈₂₁)

Dans le cas de LSF₈₂₁, la surface spécifique du matériau a été ramenée à 7m²/g afin d'atteindre des conditions de frittage similaires à LSFG₈₂₇₃. D'autre part, les taux de compaction en cru des deux matériaux sont égaux, ce qui conduit à un retrait identique des deux couches au cours d'un frittage à 1250°C pendant 2h sous air (Figure III-17). Les températures de début de frittage sont similaires ainsi que les vitesses de densification des deux matériaux à partir de 1150°C. Dans ces conditions, les bicouches obtenus avec ces deux matériaux sont plans après le co-frittage à 1250°C pendant 2h sous air.

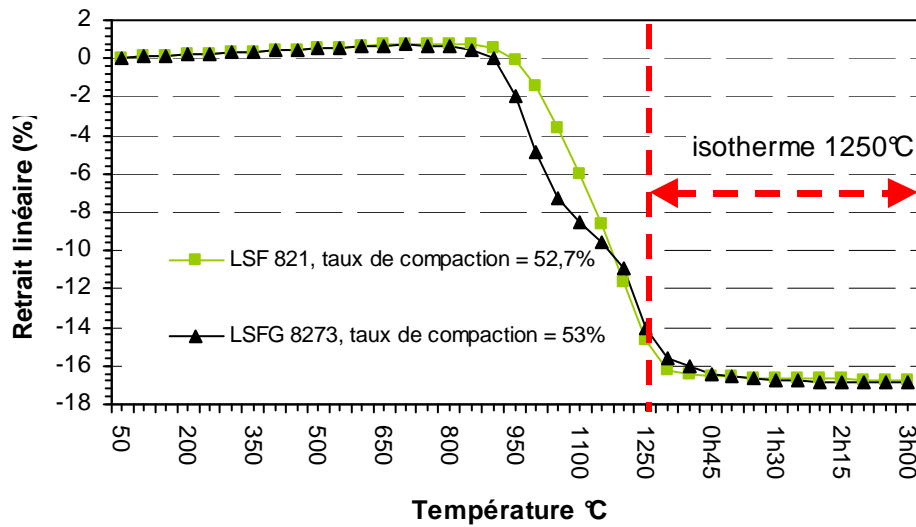


Figure III-17 : Retrait au frittage sous air des matériaux LSF_{821} avec porogène et LSFG_{8273} .

Sur les observations MEB, la membrane supportée est constituée d'une couche dense de $80\mu\text{m}$ d'épaisseur et d'une couche poreuse de $900\mu\text{m}$. Aucune fissure n'est décelée à l'interface dense/poreux et la microstructure de la couche dense est semblable à celle d'une membrane dense auto-supportée (Figure III-18).

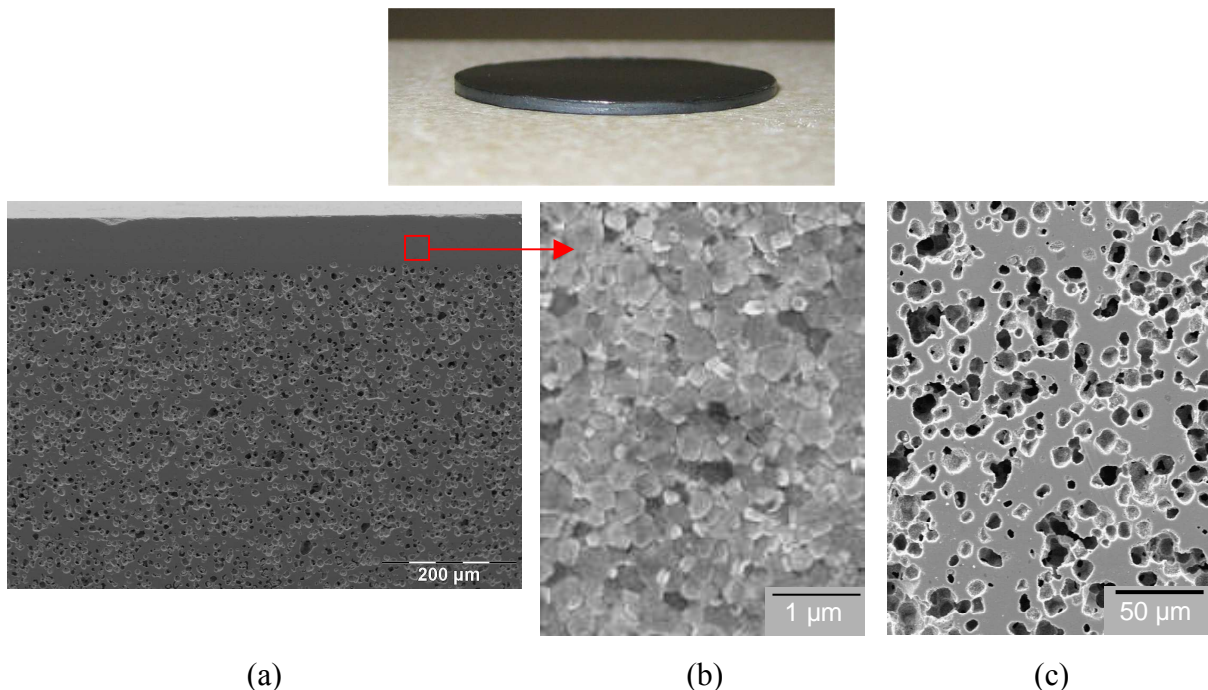


Figure III-18 : Micrographies d'un bicouche LSFG_{8273} dense/ LSF_{821} poreux fritté à $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$ sous air, (a) l'interface dense/poreux, (b) la membrane dense, (c) le support poreux.

En ce qui concerne la porosité du support, elle est totalement ouverte, proche de 34%, interconnectée et débouchante en surface. La Figure III-19 montre que le retrait au frittage

d'un matériau LSF_{821} avec porogène est similaire à celui d'un matériau sans porogène, et donc que la porosité du support ne se résorbe pas au cours du frittage avec des pores thermodynamiquement stables. De plus, le matériau (ou ligaments) entourant la porosité laissée par l'agent porogène est parfaitement dense.

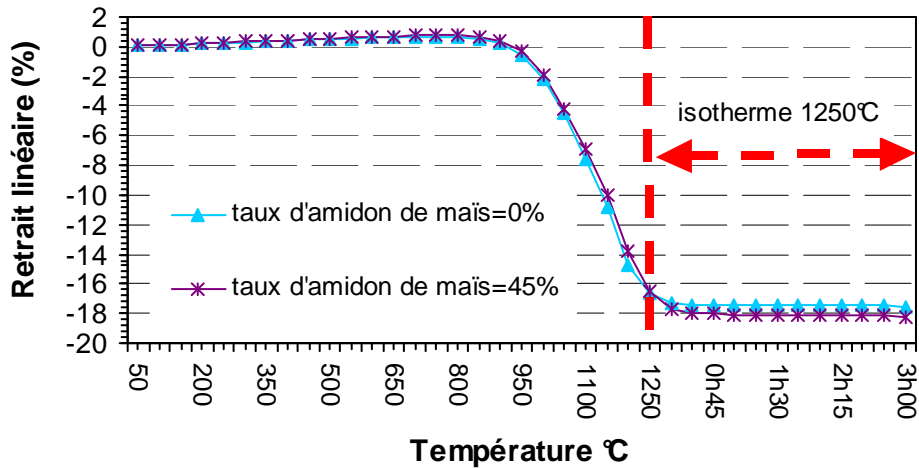


Figure III-19 : Retrait linéaire de LSF_{821} en fonction du taux de porogène.

L'interaction entre les deux couches est très faible et le gallium de la couche dense ne semble pas diffuser dans la couche poreuse comme le montre les analyses EDS réalisées à 10 μm de chaque côté de l'interface dense/poreux (Figure III-20). Le dopant en substitution du lanthane est le même pour la couche dense que pour la couche poreuse, avec un rapport La/Sr identique, ce qui est favorable à une faible interaction, sinon les concentrations en La et Sr pourrait s'équilibrer entre les deux matériaux.

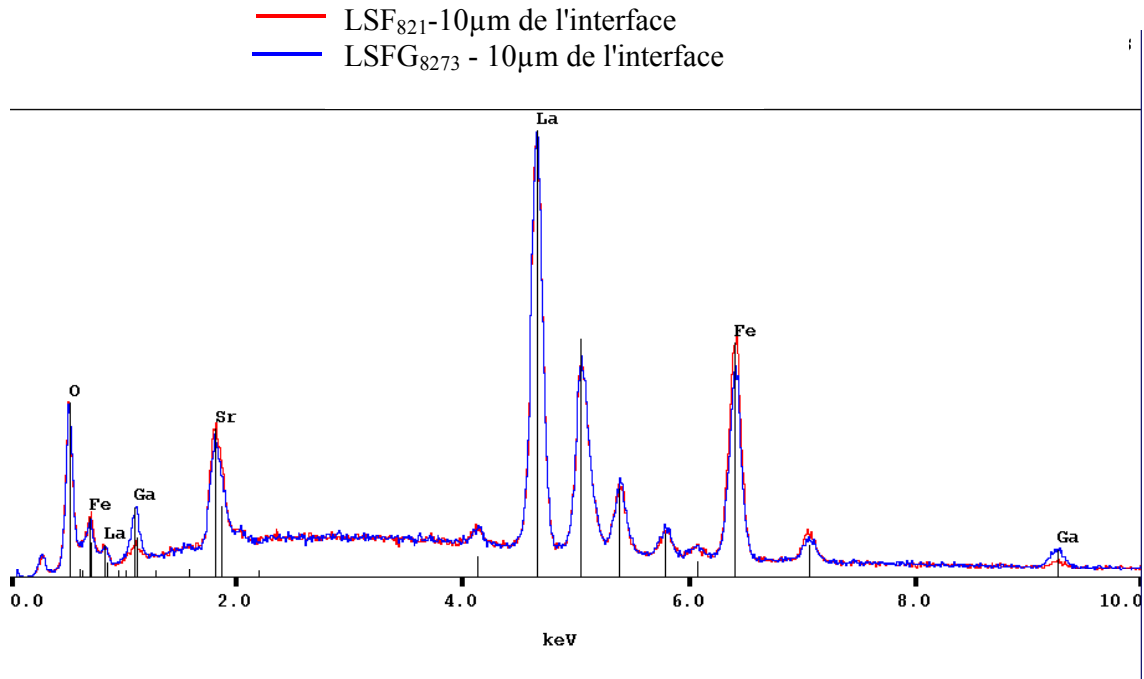


Figure III-20 : Analyses EDS réalisées à l'interface LSFG₈₂₇₃ dense/ LSF₈₂₁ poreux fritté à 1250°C/2h sous air.

Le co-frittage entre les matériaux LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁ conduit à des bicouches plans présentant une bonne compatibilité chimique. Le support poreux répond au cahier des charges.

Compte tenu de la bonne compatibilité de LSF₈₂₁ et LSFG₈₂₇₃, leurs comportements dilatométriques ont été étudiés dans les conditions opératoires, c'est-à-dire à 800°C-1000°C sous air pendant une longue durée (Cf chapitre 4). Ainsi, les dilatations linéaires des échantillons de LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁ ont été mesurées à 900°C pendant 10h sous air (Figure III-21).

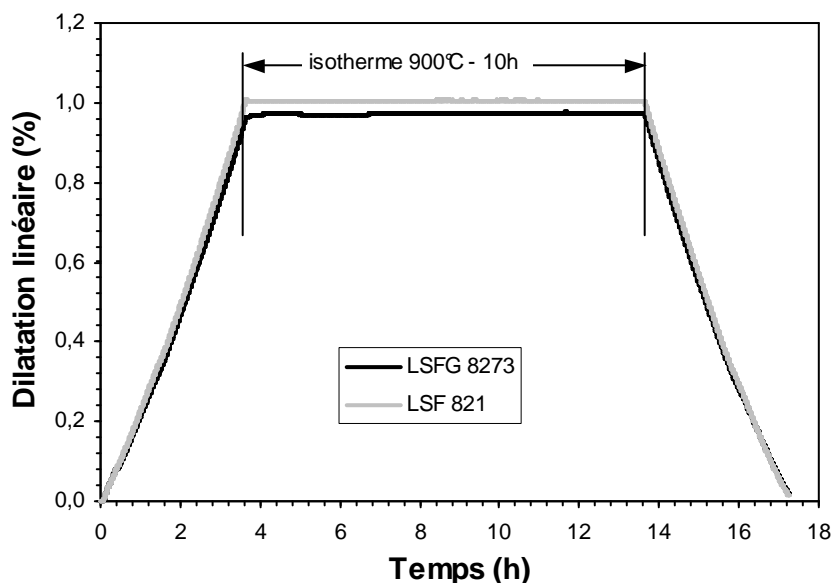


Figure III-21 : Dilatation linéaire de LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁ à 900°C pendant 10h sous air.

Les deux matériaux présentent des dilatations très proches (écart < 0,03%) sans évolution notable du comportement dilatométrique pendant l'isotherme à 900°C. Les deux matériaux atteignent rapidement un équilibre avec l'atmosphère environnante.

La formulation LSF₈₂₁ semble convenir parfaitement au co-frittage de membranes supportées. La porosité du support poreux est de 34% en volume, interconnectée et totalement ouverte, permettant ainsi le passage du gaz. En outre, les interactions chimiques entre les deux couches sont faibles ce qui permet de conserver la formulation de la membrane dense.

IV.2.4. Cas de La_{0,8}Ba_{0,2}FeO_{3-δ} (LBF₈₂₁)

Dans le cas de la formulation LBF₈₂₁ ($S_{BET} = 7,3 \text{ m}^2/\text{g}$), les taux d'organiques dans les suspensions de coulage ont été ajustés afin que les deux couches présentent le même retrait final (Figure III-22). Les températures de début de frittage sont proches mais les cinétiques de frittage sont légèrement différentes.

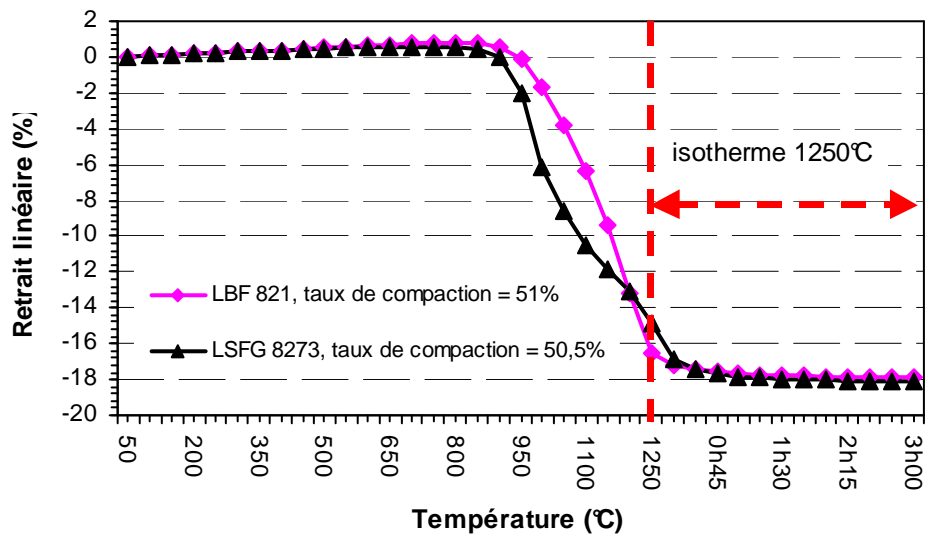


Figure III-22 : Retrait au frittage sous air des matériaux LBF₈₂₁ avec porogène et LSFG₈₂₇₃.

Cette différence permet d'expliquer la légère déformation concave du côté du support poreux des bicouches.

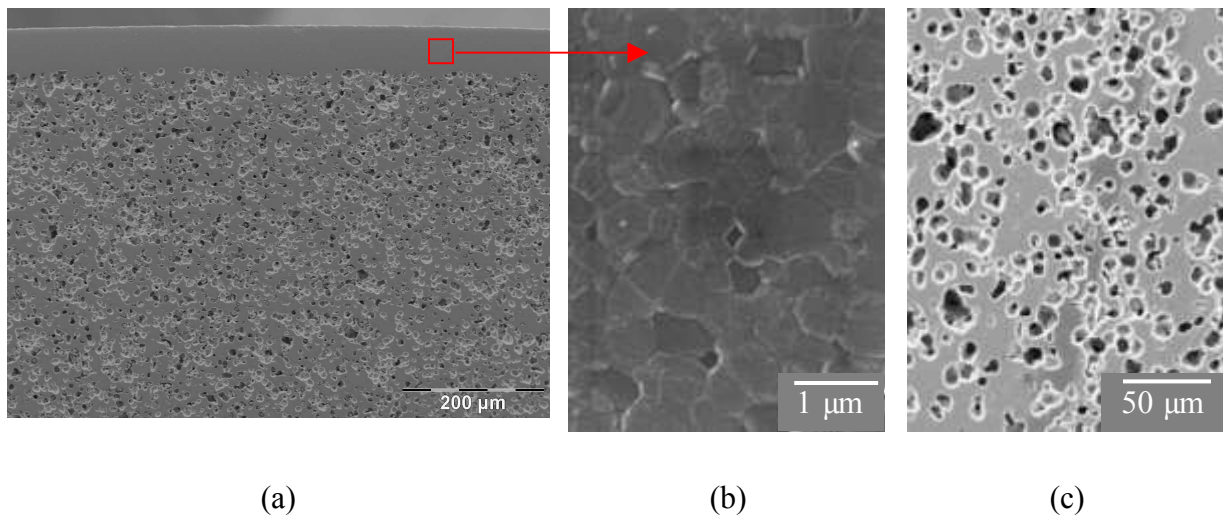


Figure III-23 : Micrographies d'un bicouche LSFG₈₂₇₃ dense/ LBF₈₂₁ poreux fritté à 1250°C/2h sous air, (a) l'interface dense/poreux, (b) la membrane dense, (c) la support poreux.

Malgré la déformation du bicouche, la Figure III-23 montre qu'il n'y a pas de délamination ou de fissuration à l'interface entre les couches dense et poreuse. La couche dense de 80µm d'épaisseur présente une microstructure proche de celle d'une membrane auto-supportée. En ce qui concerne le support, son épaisseur est de 900µm et il présente une porosité totalement ouverte, interconnectée et débouchante en surface (33% environ). Comme dans le cas de LSF₈₂₁, il n'y a pas de résorption de la porosité au cours du frittage.

L'interaction entre les deux couches est faible ; le baryum, le gallium et le strontium diffusent peu et sur une faible épaisseur à travers l'interface, comme le montrent les analyses EDS réalisées à 10 μ m de chaque côté de l'interface (Figure III-24).

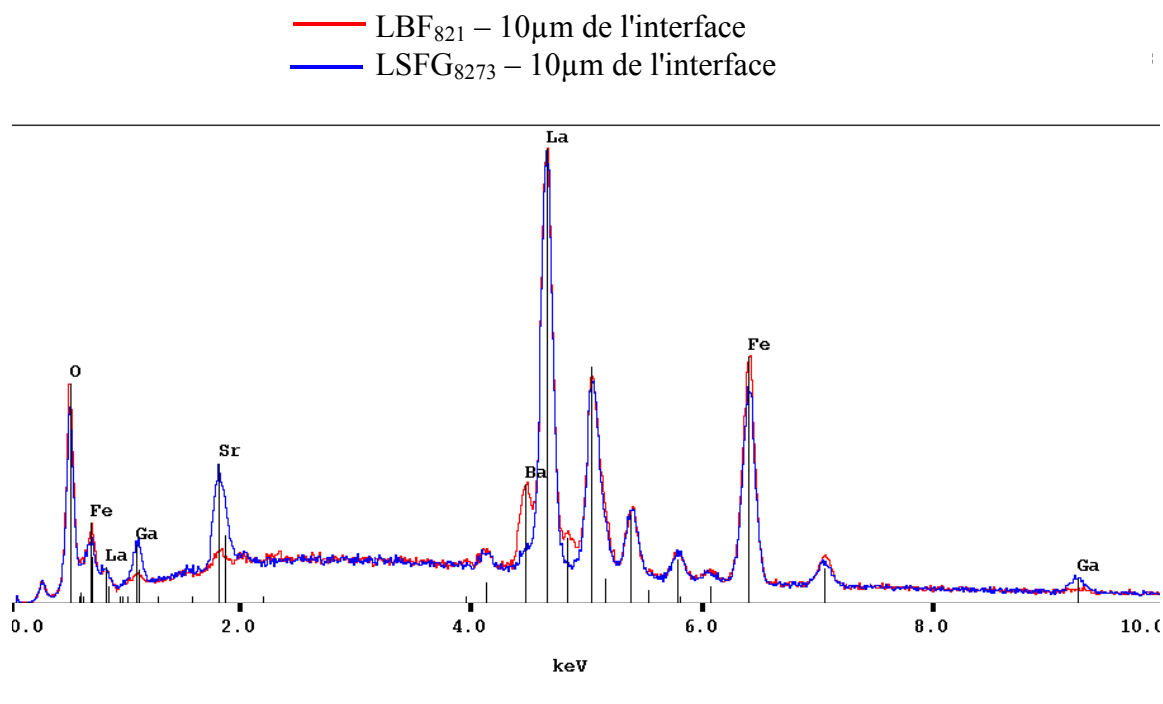


Figure III-24 : Analyses EDS réalisées à l'interface LSFG₈₂₇₃ dense/ LBF₈₂₁ poreux fritté à 1250°C/2h sous air.

Le co-frittage entre les deux matériaux conduit à des bicouches légèrement déformés. Une augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse à 1,5mm n'a pas permis d'obtenir un bicouche plan. Par conséquent, une charge a été ajoutée sur la pastille au cours du frittage pour assurer la planéité par fluage et permettre les tests de perméation. L'ajout de cette charge n'a pas modifié les caractéristiques présentées du bicouche.

IV.3. Conclusion

Les essais de co-frittage ont permis d'éliminer la formulation LCF₈₂₁ pour laquelle la porosité se résorbe certainement à cause de l'apparition d'une phase liquide lors du frittage. LSF₈₂₁ et LBF₈₂₁ permettent d'obtenir des bicouches plans même s'il est nécessaire d'appliquer une charge dans le cas de LBF₈₂₁.

Le matériau LSF_{821} , permettant d'obtenir des bicouches totalement plans par frittage naturel et présentant le comportement dilatométrique le plus proche de celui de LSFG_{8273} , a été retenu pour la suite de l'étude comme support poreux.

V. Elaboration de tricouches

L'architecture finale comporte trois couches : le support poreux / la membrane dense / le catalyseur. La couche catalytique est généralement déposée par sérigraphie sur une membrane frittée, puis subit un traitement thermique pour assurer la cohésion entre les couches sans pour autant densifier totalement la couche déposée. Le dépôt de la couche catalytique par sérigraphie permet d'obtenir des couches très fines ($10\text{-}20\mu\text{m}$) présentant une surface spécifique élevée. Cependant, en cours de fonctionnement, une densification partielle du catalyseur et par conséquent une diminution des performances peuvent être observées sur ce type de dépôts [16]. L'optimisation du dépôt de la couche catalytique est un point étudié par Enrique Juste au cours de sa thèse [35].

Nous avons également choisi d'étudier le frittage simultané des trois couches pour limiter au maximum le nombre de traitements thermiques. Les tricouches devant être plans après le traitement thermique, LSF_{821} a été utilisé comme support poreux.

La couche catalytique doit être poreuse et fine, et l'amidon de maïs a été choisi comme agent porogène. Des bandes de $40\mu\text{m}$ d'épaisseur en cru ont pu être coulées. L'assemblage $\text{LSF}_{821}/\text{LSFG}_{8273}/\text{LSFN}_{8273}$ a ensuite été thermocompressé, délianté et fritté à $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$. Les caractéristiques des poudres sont reportées dans le tableau II-4 (Cf. chapitre II).

LSFN_{8273} a une température de début de frittage plus élevée que les deux autres matériaux malgré une surface spécifique du même ordre de grandeur que LSFG_{8273} (i.e. $11\text{m}^2/\text{g}$) (Figure III-25). Il est probable que la présence de nickel dans la structure pérovskite augmente la température de frittage. La Figure III-25 révèle que la couche catalytique prend plus de retrait que les deux autres couches pouvant conduire à sa fissuration. Cependant, il n'est pas nécessaire que la couche catalytique soit totalement densifiée car elle doit présenter la surface de réaction la plus grande possible, et donc une poudre LSFN_{8273} moins réactive peut être envisagée.

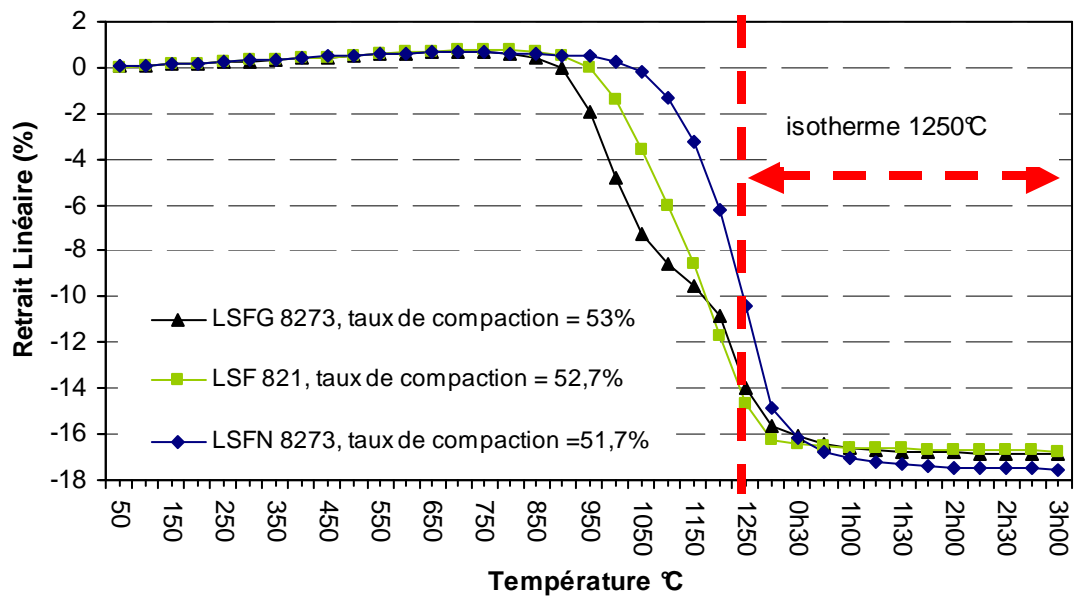


Figure III-25 : Retrait au frittage sous air des matériaux LSFG₈₂₇₃, LSF₈₂₁ avec porogène et LSFN₈₂₇₃ avec porogène.

Malgré une cinétique de frittage différente de la couche catalytique, des tricouches plans ont pu être obtenus par co-frittage probablement en raison de la finesse de la couche catalytique et de la présence de porosité qui permet d'accommoder plus facilement les contraintes. La membrane dense LSFG₈₂₇₃ de 90µm d'épaisseur, est totalement densifiée, et sa microstructure similaire à celle d'une membrane auto-supportée (Figure III-26). La porosité de la couche catalytique est de l'ordre de 34% en volume, débouchante en surface et son épaisseur est de l'ordre de 30µm. Les caractéristiques du support en termes d'épaisseur et de porosité sont les mêmes que dans le cas du bicouche LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁.

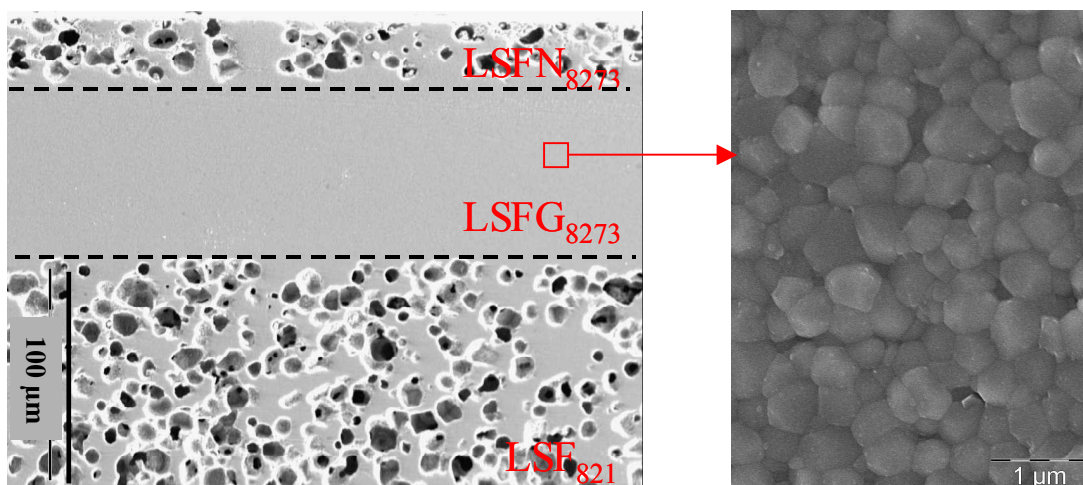


Figure III-26 : Micrographies d'un tricouche LSFN₈₂₇₃ poreux / LSFG₈₂₇₃ dense/ LSF₈₂₁ poreux fritté à 1250°C/2h sous air.

— LSFN₈₂₇₃ – 5µm de l'interface
— LSFG₈₂₇₃ – 5µm de l'interface

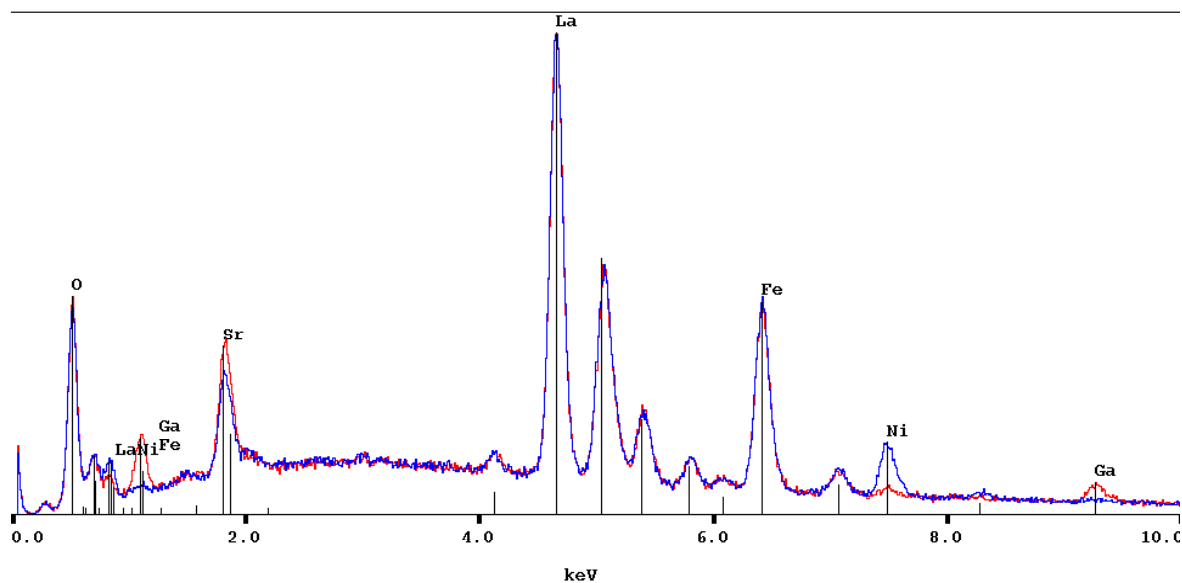


Figure III-27 : Analyses EDS réalisées à l'interface LSFG₈₂₇₃ dense/ LSFN₈₂₇₃ poreux fritté à 1250°C/2h sous air.

Les analyses EDS réalisées de chaque côté de l'interface membrane dense / couche catalytique montrent que l'interaction chimique est faible entre les deux matériaux au cours du frittage (Figure III-27). Le nickel semble diffuser légèrement jusqu'à 5µm de l'interface.

D'autres essais ont mis en évidence qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique entraîne une déformation des tricouches.

La réalisation de tricouches par co-frittage est possible, et permet d'obtenir des membranes planes dès lors que la couche catalytique est très fine (30µm). L'interaction chimique entre les trois couches est faible après frittage à 1250°C pendant 2h sous air.

Une diminution de la réactivité de LSFN_{8273} devrait permettre d'augmenter la surface d'échange de la couche catalytique et d'améliorer les performances du système.

VI. Conclusions

L'étude des trois formulations LCF_{821} , LSF_{821} et LBF_{821} en tant que matériaux pour le support poreux ont permis de sélectionner deux matériaux pour le co-frittage.

La formulation LCF_{821} a été abandonnée en raison de la résorption de la porosité au cours du frittage induisant une importante déformation des bicouches. De plus, une forte interaction chimique existe entre les deux matériaux.

La formulation LBF_{821} présente une bonne compatibilité chimique avec LSFG_{8273} , cependant leurs cinétiques de frittage sont différentes, ce qui induit une légère déformation au cours du frittage.

La formulation LSF_{821} est celle qui répond le mieux au cahier des charges ; elle présente une bonne compatibilité chimique avec la membrane dense et le co-frittage entre les deux matériaux conduit à des bicouches plans. En outre, les comportements dilatométriques des deux matériaux sont similaires.

Des tricouches $\text{LSF}_{821}/\text{LSFG}_{8273}/\text{LSFN}_{8273}$ ont pu être élaborés par co-frittage. Tant que l'épaisseur la couche catalytique reste faible ($\leq 30\mu\text{m}$), les membranes obtenues sont planes. Une augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique conduit à une déformation des membranes.

Dans le chapitre suivant, les performances en termes de semi-perméation à l'oxygène des membranes supportées élaborées sont mesurées et l'influence du taux de porosité de la couche support sur les flux d'oxygène est évaluée.

Chapitre IV : Influence de l'architecture des réacteurs sur la semi-perméation à l'oxygène

I. Introduction

Le transport de l'oxygène à travers le réacteur met en jeu plusieurs mécanismes comme la diffusion gazeuse, les échanges de surface ou encore la diffusion en volume. Ces mécanismes ont chacun des cinétiques différentes. Les performances du matériau de membrane sont évaluées à partir de la mesure de flux d'oxygène gazeux ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) traversant la membrane, qui dépend de la cinétique de l'ensemble de ces mécanismes. Le flux d'oxygène rend compte, à la fois du débit gazeux et de la surface utile pour assurer ce débit.

L'objectif est de faire le lien entre les performances du réacteur et son architecture pour trouver le meilleur compromis performance / résistance mécanique. La diffusion de l'oxygène à travers une membrane supportée peut être limitée par différents mécanismes en fonction des conditions opératoires et des caractéristiques des couches qui la constitue.

Dans le cadre de notre étude, nous préciserons les différents mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane, et les modèles associés. Les performances en termes de semi-perméation de l'oxygène des membranes auto-supportées, supportées et des réacteurs tricouches seront évaluées, et nous essaierons d'identifier les mécanismes limitants en vue d'améliorer les performances de nos systèmes multicouches.

II. Modélisation du transport de l'oxygène à travers la membrane

II.1. Description des différents mécanismes de transport

La Figure IV-1 représente une coupe et un schéma d'une membrane supportée.

Le transport de l'oxygène à travers une membrane ou un réacteur asymétrique soumis à un gradient de pression partielle d'oxygène met en jeu de nombreux mécanismes de réaction (Figure IV-2), dont les principaux sont décrits dans ce paragraphe.

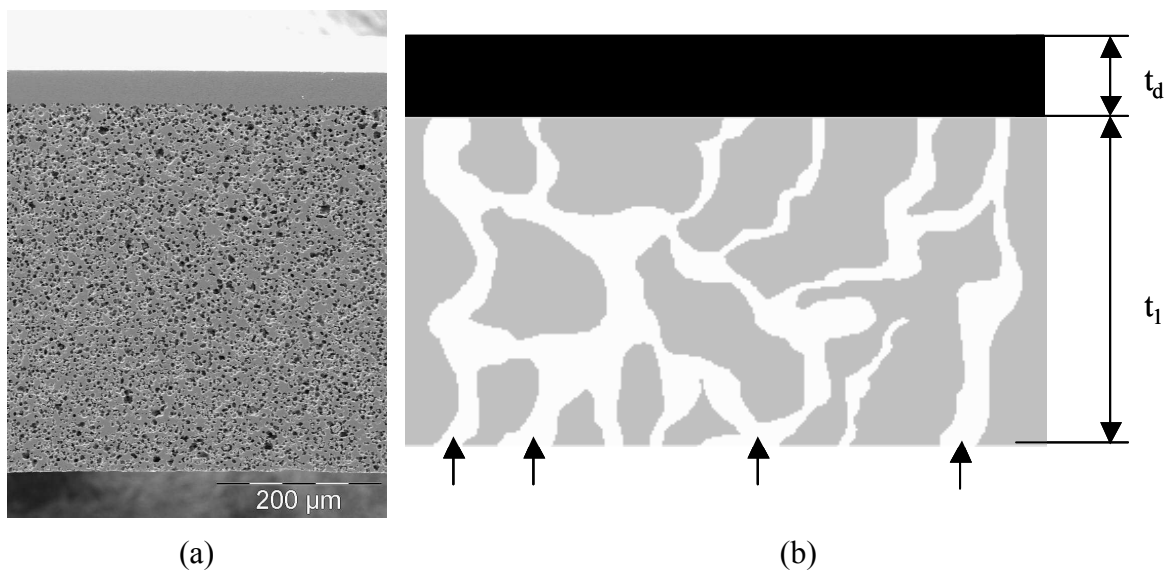


Figure IV-1 : (a) coupe et (b) schéma d'un réacteur catalytique membranaire bicouche.

Il est commun de considérer que la perméation comprend quatre étapes principales ;

- la diffusion gazeuse dans le support poreux jusqu'à la surface de la membrane.
- l'adsorption/dissociation de l'oxygène à la surface de la membrane,
- la diffusion ionique de l'oxygène en volume,
- la désorption/recombinaison de l'oxygène à la surface de la membrane.

L'objet de ce paragraphe est de présenter les modèles associés à ces différents mécanismes afin de mieux comprendre les résultats expérimentaux.

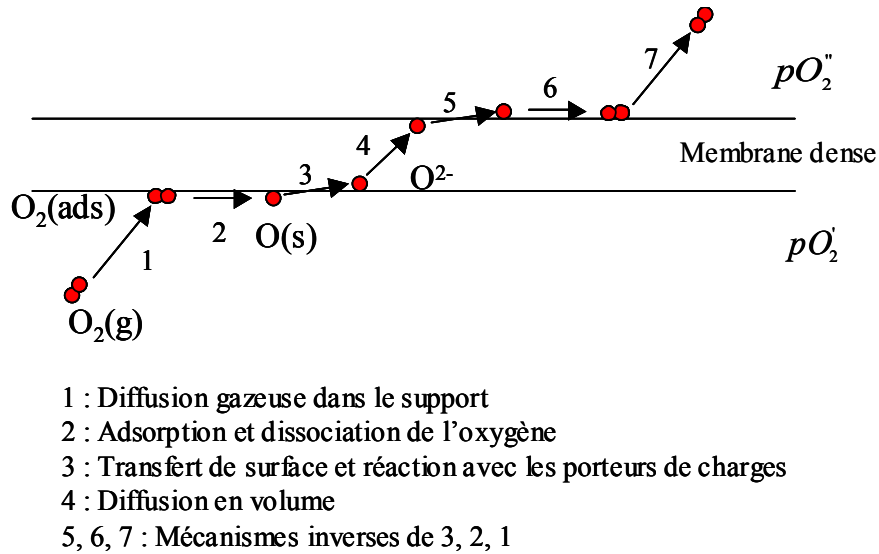


Figure IV-2 : Description des mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane dense soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène ($pO_2'' < pO_2'$)

II.2. Diffusion gazeuse

La diffusion gazeuse jusqu'à la membrane dense dépend fortement de la géométrie du réacteur (planaire ou tubulaire...), mais également de son architecture et de la présence d'un support poreux ou non. La présence d'un support poreux ne doit pas limiter le flux d'air jusqu'à la membrane dense. Le taux de porosité est donc un paramètre important à contrôler. Le régime de diffusion dans la couche poreuse (Poiseuille ou Knudsen) dépend de la taille des pores et du taux de porosité. Il sera évalué à partir des résultats expérimentaux (Cf. § V.1.2, p94).

II.3. Diffusion en volume

La diffusion en volume décrit le transport de l'oxygène sous forme ionique à travers une membrane soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène. L'équilibre entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène du réseau cristallin est décrit par la relation suivante :

$$\frac{1}{2}O_2 + V_o^{\bullet\bullet} + 2e' = O_o^x \quad \text{Equation IV-1}$$

Le flux j des porteurs de charge k est exprimé par la relation :

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} (\nabla \mu_k + z_k F \nabla \Phi) \quad \text{Equation IV-2}$$

avec σ_k , la conductivité du porteur de charge, z_k la charge du porteur, F la constante de Faraday, $\nabla \mu_k$ le gradient de potentiel chimique et $\nabla \Phi$ le gradient de potentiel électrique.

Dans les matériaux pérovskite de type LSFG, les porteurs de charge assurant les conductions ionique et électronique sont respectivement, les lacunes d'oxygène ($V_o^{\bullet\bullet}$) et les trous électroniques (h^\bullet). Il est en effet commun de considérer que l'ion oxygène transite dans le réseau atomique préférentiellement par diffusion des lacunes d'oxygène, tandis que les trous électroniques sautent d'un site ferrique à un autre, d'après la littérature [74]. Pour préserver localement la charge du réseau cristallin, les deux espèces doivent se mouvoir simultanément évitant ainsi toute accumulation de charge. Ainsi à l'état stationnaire, l'Equation IV-2 peut s'écrire :

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \nabla \mu_k \quad \text{Equation IV-3}$$

En considérant les égalités $j_{O_2} = -\frac{1}{2} j_{V_o^{\bullet\bullet}}$ et $\mu_{O_2} = 2\mu$ l'Equation IV-3 s'écrit :

$$j_{O_2} = -\frac{1}{4^2 F^2} \frac{\sigma_{el} \sigma_{ion}}{(\sigma_{el} + \sigma_{ion})} \nabla \mu_{O_2} \quad \text{Equation IV-4}$$

où, $\sigma_{ion} = \sigma_{V_o^{\bullet\bullet}}$ et $\sigma_{el} = \sigma_{h^\bullet}$.

L'Equation IV-4 peut être intégrée sur l'épaisseur de la membrane L en utilisant l'Equation IV-5 :

$$\nabla \mu_{O_2} = \frac{\partial RT \ln pO_2}{\partial x} \quad \text{Equation IV-5}$$

avec R , la constante des gaz parfaits, T la température et pO_2 la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le matériau à la profondeur x .

L'Equation IV-4 prend alors une forme particulière, appelée équation de Wagner [74], valable dans le cas des conducteurs mixtes et qui s'écrit sous la forme :

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{\ln pO_2'}^{\ln pO_2''} \frac{\sigma_{el} \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln pO_2 \quad pO_2'' < pO_2' \quad \text{Equation IV-6}$$

$$\text{où } \sigma_{ion} = \frac{4F^2 D_V C_V}{RT} \quad \text{Equation IV-7}$$

avec D_V , le coefficient de diffusion des lacunes et C_V la concentration en lacunes d'oxygène qui varie en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les limites d'intégration sont les pressions partielles d'oxygène maintenues sur chaque face de la membrane.

Dans le cas des matériaux LSFG, présentant une conductivité électronique prédominante par rapport à la conductivité ionique, le nombre de transport électronique t_{el} défini par $t_{el} = \sigma_{el} / (\sigma_{el} + \sigma_{ion})$, est proche de 1 [75, 76]. L'Equation IV-6 peut alors s'écrire sous la forme :

$$j_{O_2} = -\frac{D_V}{4L} \int_{\ln pO_2'}^{\ln pO_2''} C_V d \ln pO_2 \quad \text{Equation IV-8}$$

Pour un faible gradient de pO_2 , le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène D_V est considéré comme constant sur l'épaisseur de la membrane, dès lors que la diffusion en volume est en régime stationnaire et que les défauts sont répartis de façon aléatoire dans le réseau cristallin. Au contraire, C_V varie sur l'épaisseur de la membrane en fonction du potentiel chimique d'oxygène et prend sa valeur maximale sur la face exposée au gaz le plus réducteur. Ces deux grandeurs dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius, par exemple pour D_V :

$$D_V = D_V^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation IV-9}$$

avec D_V^0 , le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène à une température de référence et E_a l'énergie d'activation de la diffusion en volume.

Le flux d'oxygène suit donc également une loi d'Arrhenius et son énergie d'activation est la somme de l'énergie d'activation de création des lacunes d'oxygène ($Ea(C_v)$) et de l'énergie d'activation de la diffusion volumique des lacunes d'oxygène ($Ea(D_v)$) [77].

$$Ea(j_{O_2}) = Ea(C_v) + Ea(D_v) \quad \text{Equation IV-10}$$

Si le transport d'oxygène à travers la membrane est limité par la diffusion en volume, une faible épaisseur de membrane est alors préférable.

II.4. Echanges de surface

Les échanges de surfaces entre le matériaux et les phases gazeuses peuvent également limiter le flux d'oxygène. Nous ne présenterons ici que les réactions intervenant sur la face exposée aux conditions oxydantes, sachant que le modèle établi est applicable à l'autre face de la membrane. Les échanges de surface sont des mécanismes complexes qui mettent en jeu plusieurs réactions élémentaires. Ils sont généralement décrits par le modèle le plus simple, intégrant toutes les réactions élémentaires [78, 79] :



En considérant cette réaction globale comme une réaction élémentaire [79, 80], le flux de perméation à travers la surface à l'équilibre thermique peut s'exprimer par :

$$j_{O_2} = k \cdot C_v' \cdot \left(\frac{pO_2'}{P_0} \right)^{1/2} \quad \text{Equation IV-12}$$

avec k , la constante de vitesse de réaction, C_v' la concentration de lacunes d'oxygène à la surface du matériau en équilibre avec la pression partielle d'oxygène pO_2' et P_0 la pression atmosphérique.

Le coefficient d'échange de surface k_s est défini par la relation :

$$k_s = k \cdot \left(\frac{pO_2'}{P_0} \right)^{1/2} \quad \text{Equation IV-13}$$

Le coefficient d'échange de surface peut varier de plusieurs ordres de grandeurs [27, 74] en fonction de la nature du matériau, de la température et de la pression partielle d'oxygène.

Il peut être mesuré par échange isotopique ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) [74, 81, 82], par titration coulométrique [83], par étude de la relaxation de la conductivité [83], par ATG [84, 85] ou encore à partir des tests de perméation [86, 87].

Il est commun de normaliser le coefficient d'échange aux conditions opératoires usuelles (air, T) tel que :

$$k_s^0 = k_s \cdot \frac{C_V}{C_V^0} \quad \text{Equation IV-14}$$

avec C_V^0 , la concentration de lacunes d'oxygène à la pression atmosphérique.

Si les échanges de surface sont les mécanismes limitants, alors la présence de catalyseurs favorisant la dissociation ou la recombinaison de l'oxygène peuvent permettre d'améliorer le flux d'oxygène.

II.5. Modèles mixtes

De façon générale, le flux d'oxygène à travers la membrane est limité en partie par les échanges de surface et en partie par la diffusion en volume.

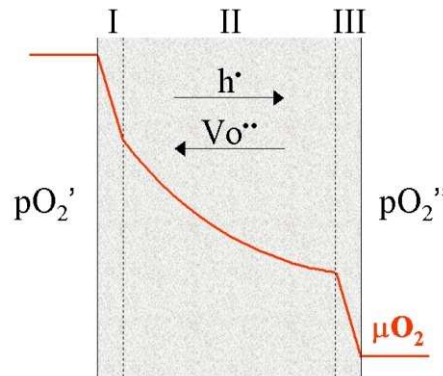


Figure IV-3 : Représentation schématique du profil du potentiel chimique d'oxygène dans l'épaisseur de la membrane soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène.

La loi de Wagner est valable dans la zone II (Figure IV-3):

$$j_{O_2} = -\frac{D_V}{4RTL} \int_{\mu_{O_2}^I}^{\mu_{O_2}^{III}} C_V \cdot d\mu_{O_2} \quad \text{Equation IV-15}$$

Dans les zones I et III (Figure IV-3), les échanges de surface sont dominants et en considérant la concentration en lacunes d'oxygène moyenne aux interfaces, le flux peut s'écrire :

$$j_{O_2} = k \cdot \bar{C}_V' \frac{\Delta\mu_{O_2}^{int}}{RT} \quad \text{Equation IV-16}$$

avec $\Delta\mu_{O_2}^{int}$, la différence de potentiel chimique à travers l'interface I ou III et \bar{C}_V' la concentration moyenne en lacune d'oxygène aux interfaces I ou III.

En combinant les équations I-15 et I-16, le flux sur toute l'épaisseur de la membrane s'écrit [88]:

$$j_{O_2} = - \frac{1}{4 \left(\frac{L}{D_V} + \frac{1}{k_I} + \frac{1}{k_{III}} \right)} \int_{\ln p_{O_2}^I}^{\ln p_{O_2}^{III}} C_V' d \ln p_{O_2} \quad \text{Equation IV-17}$$

où l'intégrale représente la force motrice de la semi-perméation, L/D_V , $1/k_I$ et $1/k_{III}$ les résistances respectivement associées à la diffusion en volume et aux échanges de surface sur les faces I et III de la membrane.

Bouwmeester [88] a mis en évidence l'influence de l'épaisseur de la membrane sur les mécanismes contrôlant la cinétique de transport de l'oxygène. Il a défini une épaisseur critique L_c au dessus de laquelle le flux est contrôlé par la diffusion en volume et en dessous de laquelle le flux est contrôlé par les échanges de surface. En considérant des cinétiques linéaires pour la diffusion en volume et les échanges de surface, ainsi qu'une concentration en lacunes d'oxygène moyenne sur l'épaisseur de la membrane, le flux d'oxygène peut s'écrire :

$$j_{O_2} = - \frac{1}{1 + (2L_c/L)} \frac{\bar{t}_{el} \sigma_{ion}}{4^2 F^2} \frac{\Delta\mu_{O_2}^{total}}{L} \quad \text{Equation IV-18}$$

$$\text{Avec } L_c = \frac{D_V}{k_s} \quad \text{Equation IV-19}$$

Le coefficient k_s peut alors s'écrire :

$$k_s = \frac{k_I k_{III}}{k_I + k_{III}} \quad \text{Equation IV-20}$$

Donc pour $L > L_c$, $L/D_V > 1/k_s$ et le flux d'oxygène est contrôlé principalement par la diffusion en volume. Par contre pour $L < L_c$, $L/D_V < 1/k_s$ et alors le flux est majoritairement contrôlé par les échanges de surface. Dans ce cas, il n'est plus utile de diminuer l'épaisseur de la membrane, à moins d'augmenter les coefficients d'échange de surface.

III. Techniques expérimentales

III.1. Mesure de la porosité

La porosité ouverte est mesurée par poussée d'Archimède. Un liquide (eau) est imprégné dans un échantillon solide poreux au préalable placé sous vide primaire, puis la loi de la poussée d'Archimède est appliquée sur la mesure de la masse de l'échantillon placé dans le liquide d'infiltration.

L'analyse d'image a également été utilisée pour déterminer la porosité totale des échantillons ainsi que pour évaluer la surface spécifique de la porosité. Cette analyse comprend trois étapes ; l'acquisition des images, l'extraction des objets (grains, pores, phases secondaires ...) et enfin la mesure des paramètres caractéristiques des objets (taille, % surfacique, orientation...). Les échantillons poreux sont d'abord imprégnés sous vide avec une résine afin d'éviter l'arrachement de grains au cours du polissage mais surtout afin d'obtenir un meilleur contraste entre la matrice et les pores en évitant les effets de bord (e⁻rétrodiffusés) lors de l'observation MEB. L'image en niveau de gris est ensuite seuillée pour obtenir une image binaire. L'image numérisée est ensuite traitée pour connaître la teneur surfacique et la surface spécifique de l'objet considéré. La qualité des résultats dépend fortement du seuillage effectué [89].

III.2. Mesure de la perméabilité gazeuse

La perméabilité au gaz du support poreux a été mesurée sur des supports de 1mm d'épaisseur, à température ambiante et en utilisant de l'azote. Une des faces est exposée à

un débit d'azote variant de 20ml/min à 500ml/min qui traverse le support par la porosité interconnectée. L'autre face est maintenue à la pression atmosphérique. La différence de pression p_1-p_2 entre les deux faces est mesurée par un capteur de pression différentielle (Figure IV-4).

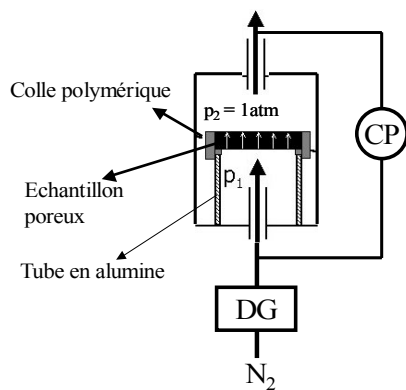
La perméabilité F ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) est calculée à partir de la relation suivante :

$$F = \frac{Q}{S.(p_1 - p_2)}$$

où Q est le débit d'azote (mol.s^{-1}) traversant la surface S (m^2) sous l'effet de la différence de pression p_1-p_2 (Pa).

La perméabilité est souvent exprimée en fonction de la pression moyenne p_m :

$$p_m = (p_1 + p_2)/2$$



DG = débitmètre gazeux

CP = capteur de pression différentielle

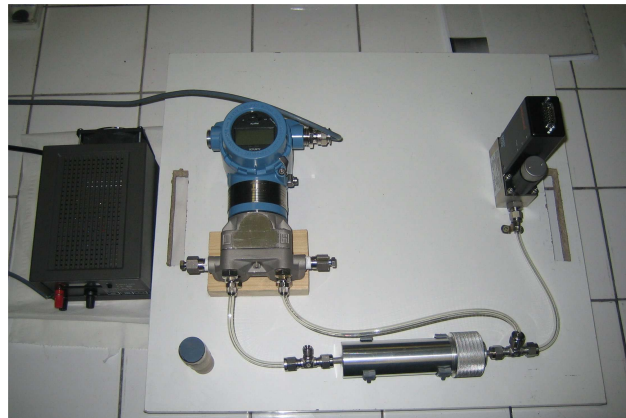


Figure IV-4 : Schéma et photographie du montage de mesure de la perméabilité.

III.3. Mesures de semi-perméation de l'oxygène

Le banc de test pour la mesure de la perméation de l'oxygène à travers les membranes est constitué d'une enceinte thermique, d'un double circuit gazeux et d'analyseurs de gaz comme une sonde à oxygène (Servomex Xentra 4100) et un chromatographe en phase gazeuse (Varian CP3380) (Figure IV-5).

Les membranes sont placées entre deux tubes en alumine (diamètre externe 25mm et diamètre interne 21mm), et insérées dans le four vertical à température ambiante. Une face

est soumise à un flux d'air reconstitué (N_2+O_2) alors que la deuxième face est soumise à un flux d'argon. L'argon remplace le méthane qui n'a pas pu être utilisé pour des raisons de sécurité. Ainsi, le gradient de pression partielle d'oxygène auquel est soumis la membrane est beaucoup plus faible que celui prévu dans les conditions industrielles. Cependant, ces conditions permettent de comparer les architectures des réacteurs entre elles.

L'étanchéité entre les deux compartiments est assurée par un scellement à base de verre, préalablement placé entre la membrane et les tubes en alumine. L'échantillon est chauffé sous air jusqu'à la température de scellement ($1050^{\circ}C$), puis refroidi pour atteindre la température de test ($900^{\circ}C$). La membrane scellée est alors soumise à un flux d'air reconstitué sur sa face inférieure (79% N_2 – 21% O_2) et à un flux d'argon sur sa face supérieure. Les débits gazeux sont fixés à 200ml(STP)/min pour l'argon et à 100ml(STP)/min pour l'air. L'étanchéité de la membrane et du scellement sont vérifiées en mesurant les débits d'entrée et de sortie des deux compartiments lors d'une mise en surpression de l'un des compartiments ou en contrôlant la présence d'azote dans l'argon par chromatographie en phase gazeuse. Les procédures de scellement et de test des performances des membranes ont été mises au point par E. Juste et V. Coudert [35].

Les flux d'oxygène sont mesurés dans l'intervalle de température $800-1020^{\circ}C$ (température de consigne). La température réelle au niveau de la membrane est mesurée à l'aide de deux thermocouples placés à quelques millimètres de chacune des faces de la membrane. Le flux est calculé à partir des résultats expérimentaux d'après la relation :

$$j_{O_2} = \frac{C.D}{S} . \beta \quad \text{Equation IV-21}$$

où j_{O_2} est le flux d'oxygène ($ml(STP).cm^{-2}.min^{-1}$), C est la concentration d'oxygène mesurée dans le flux d'argon à l'aide de la sonde à oxygène (ppm), D est le débit d'argon ($ml.min^{-1}$), S est la surface apparente de la membrane (cm^2) et β est un coefficient de normalisation aux conditions standards de température et de pression (STP).

$$\beta = \frac{P_{mesurée} \times T_{(STP)}}{P_{(STP)} \times T_{mesurée}} \quad \text{Equation IV-22}$$

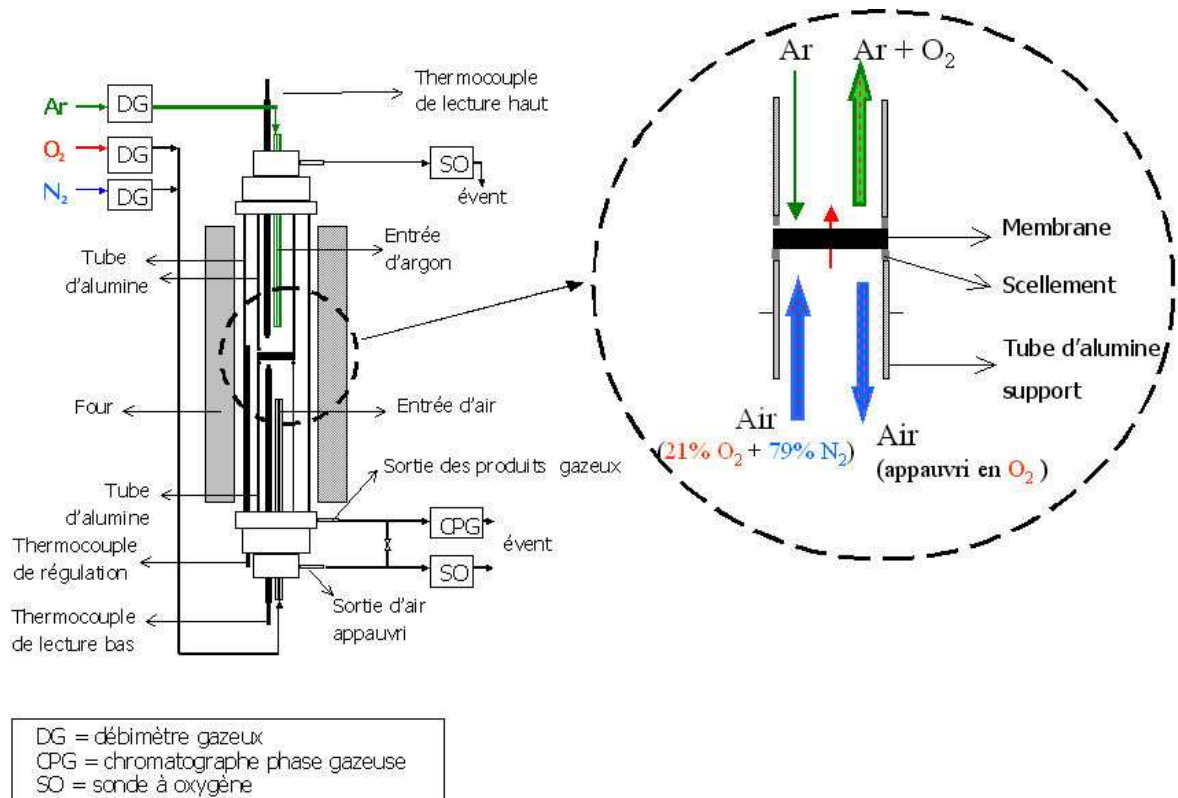


Figure IV-5 : Schéma du montage de mesure du flux de perméation de l'oxygène.

Les flux d'oxygène des membranes sont mesurés après trois jours de stabilisation à 900°C. En effet, pendant cette période les flux d'oxygène peuvent fortement évoluer, comme l'a constaté G. Etchegoyen [16] pour LSF_{G6491}. De même, après tout changement de température ou de débit gazeux, 15-20min sont nécessaires pour atteindre un équilibre et réaliser la mesure. La teneur en oxygène dans l'argon est mesurée à l'aide d'une sonde à oxygène.

III.4. Mesure des coefficients d'échange de surface

Le coefficient d'échange de surface est défini en fonction des constantes de vitesse de désorption (k_{III}) et d'absorption de l'oxygène (k_I) (Equation IV-20). Ces constantes peuvent être évaluées par analyse thermogravimétrique. Environ 300 mg de poudre sont portés à 950°C sous air, puis quand l'équilibre avec l'atmosphère environnante est atteint, l'atmosphère est brutalement changée ($p_{O_2} = 10^{-5}$ bar) et une perte de masse est observée. Inversement, un gain de masse est mesuré quand le matériau est de nouveau porté sous air. En considérant une taille de grains ($d < 100\mu m$) de sorte que les échanges de surface soient

le mécanisme limitant le transport de l'oxygène (Cf. §IV.3.2), le flux d'oxygène peut alors s'écrire :

$$j_{O_2} = k(C_v(e) - C_v(t)) \quad \text{Equation IV-23}$$

avec $C_v(t)$ et $C_v(e)$, la concentration de lacunes d'oxygène dans le solide respectivement au temps t et à l'équilibre avec la pression partielle et k , la constante de vitesse des réactions de surface. $C_v(e)$ est obtenue après un temps suffisamment long pour que la perte de masse soit considérée comme nulle.

En considérant que le flux de lacune d'oxygène est deux fois supérieur au flux d'oxygène (Cf. § II.3) on obtient alors :

$$\frac{dC_v}{dt} = 2\Phi k[C_v(e) - C_v(t)] \quad \text{Equation IV-24}$$

avec la condition :

$$C_v = C_v(0) \text{ à } t = 0 \quad \text{Equation IV-25}$$

Où, Φ est le rapport de la surface externe en contact avec le gaz sur le volume de l'échantillon.

Comme Zeng et al. [90] l'ont mis en évidence, la pO_2 peut être considérée constante au cours de l'absorption d'oxygène [85]. Dans ce cas, et en considérant que la concentration en lacunes d'oxygène peut être directement calculée par les variations de masse de l'échantillon, l'Equation IV-24 peut s'écrire :

$$\frac{[m(t) - m(e)]}{[m(0) - m(e)]} = \exp(-2\Phi k_t t) \quad \text{Equation IV-26}$$

avec $m(t)$ la masse de l'échantillon au temps t , $m(e)$ sa masse à l'équilibre avec l'atmosphère, $m(0)$ sa masse au temps $t = 0$.

La masse à l'équilibre $m(e)$ de l'échantillon est définie comme étant la masse de l'échantillon après un temps suffisamment long pour que la perte de masse soit considérée comme nulle.

En traçant $\ln \left[\frac{(m(t) - m(e))}{(m(0) - m(e))} \right]$ en fonction du temps, il est alors possible de déterminer

k_I , le coefficient d'échange de surface sur la face soumise à des conditions oxydantes (Figure IV-3).

Le même protocole est utilisé pour déterminer k_{III} , le coefficient d'échange de surface sur la face soumise à des conditions réductrices (Figure IV-3). Au cours de la désorption, l'oxygène relâché par le matériau peut modifier la pression partielle d'oxygène du gaz environnant (N_2). Cependant, étant donné la faible quantité d'oxygène relâché, Hu et al. [85] ont montré qu'il était possible de considérer la pression partielle d'oxygène comme constante pour déterminer k_{III} .

Le coefficient d'échange de surface global k_s est ensuite calculé en utilisant l'Equation IV-20.

III.5. Résistance à la rupture

La résistance à la rupture à température ambiante du matériau LSF_{821} a été mesurée par flexion 3 points. L'éprouvette repose sur deux appuis simples distants de L et la force F est appliquée au milieu de la travée. Dans le cas d'une éprouvette de section rectangulaire ($b \times h$), la résistance à la rupture (σ_R) est calculée à partir de l'Equation IV-27.

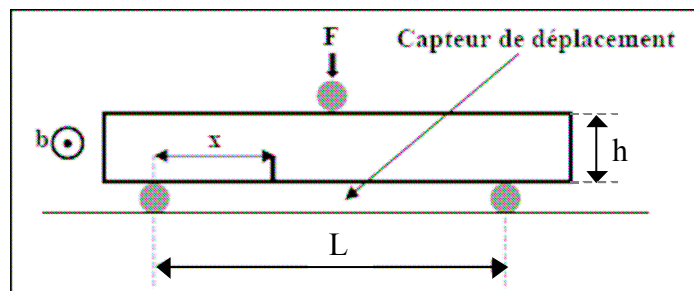


Figure IV-6 : Montage de flexion 3 points.

$$\sigma_R = \frac{3.F.x}{b.h^2} \quad \text{Equation IV-27}$$

x représente la distance séparant la section de rupture de l'appui le plus proche ($x < L/2$). Des éprouvettes parallélépipédiques ($3 \times 4 \times 40 \text{ mm}^3$) ont été chanfreinées sur les deux arêtes de la face d'appui. La vitesse de la traverse est fixée à $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$. Trois taux de porosité ont été testés (2%, 29%, 33%).

En ce qui concerne la relation entre σ_R et la porosité, le modèle analytique proposé (loi exponentielle [91, 92]) permet de calculer σ_R en fonction de la porosité du matériau (P) et de la résistance à la rupture du matériau dense (σ_0) :

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_0} = e^{-nP} \quad \text{Equation IV-28}$$

IV. Performances des membranes supportées

IV.1. Introduction

Le chapitre précédent nous a présenté l'élaboration de membranes supportées par co-frittage. Les membranes supportées sont constituées d'une couche dense de 80-90 μm d'épaisseur et d'un support poreux de 900 μm d'épaisseur (épaisseur totale 1mm). Les matériaux de support LSF_{821} et LBF_{821} ont été retenus pour leur compatibilité chimique avec le matériau de la membrane dense (LSFG_{8273}) et leurs coefficients de dilatation proches de ceux de LSFG_{8273} . La porosité des supports est totalement ouverte et a été mesurée à 34% en volume par poussée d'Archimède. La membrane dense présente des grains fins (0,5 μm) et une densité élevée (>98%), après le co-frittage à 1250°C pendant 2h sous air.

Les performances, en termes de flux d'oxygène, des membranes supportées $\text{LSFG}_{8273}/\text{LSF}_{821}$ et $\text{LSFG}_{8273}/\text{LBF}_{821}$ ont été évaluées à l'aide du montage présenté à la Figure IV-5 et comparées à celles d'une membrane auto-supportée de LSFG_{8273} de 1mm d'épaisseur en vue d'identifier l'influence du support et de l'épaisseur de la membrane sur les flux. Mais, dans un premier temps, la perméabilité au gaz des supports poreux a été vérifiée.

IV.2. Perméabilité des supports poreux

La porosité du support poreux doit être suffisante pour permettre le passage du gaz. La perméabilité des supports poreux LSF_{821} et LBF_{821} , présentés au chapitre III, a été mesurée à l'aide du montage spécifique de la Figure IV-4 (Figure IV-7).

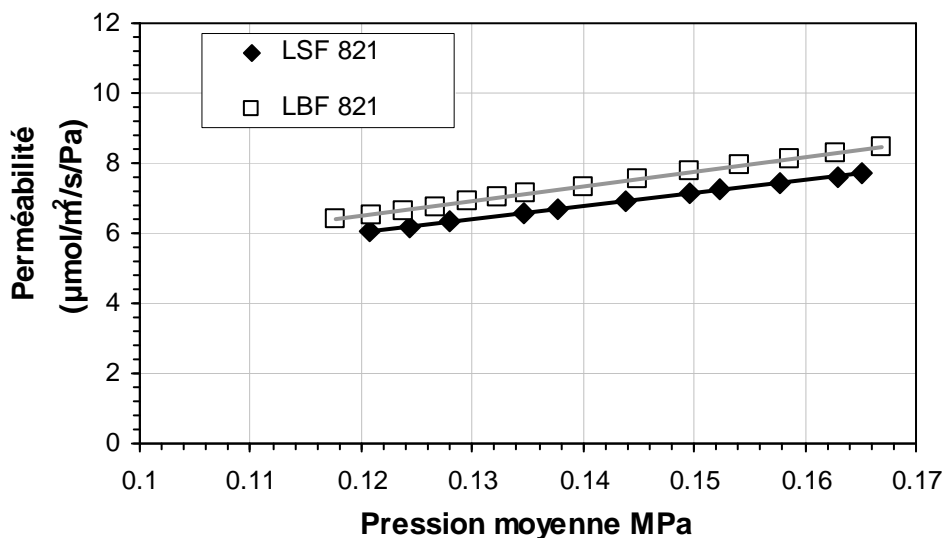


Figure IV-7 : Perméabilité des supports LSF₈₂₁ et LBF₈₂₁ en fonction de la pression moyenne.

Les deux supports LSF₈₂₁ et LBF₈₂₁ testés présentent la même perméabilité, c'est-à-dire $5,25 \times 10^{-6}$ et $5,62 \times 10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ à température ambiante et pour une pression de 0,1 MPa. La porosité des deux supports est suffisante pour laisser passer les 100ml/min d'air reconstitué imposés lors des mesures de semi-perméation (Cf. § III.3). Le régime de diffusion dans le support sera étudié plus en détails dans le paragraphe V.1.2.

IV.3. Flux d'oxygène

Les flux d'oxygène à travers les membranes supportées LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁, LSFG₈₂₇₃/LBF₈₂₁ et la membrane auto-supportée LSFG₈₂₇₃ sont représentés à la Figure IV-8. Les trois réacteurs sont soumis à un gradient Air / Ar et la température de consigne varie de 800°C à 1020°C.

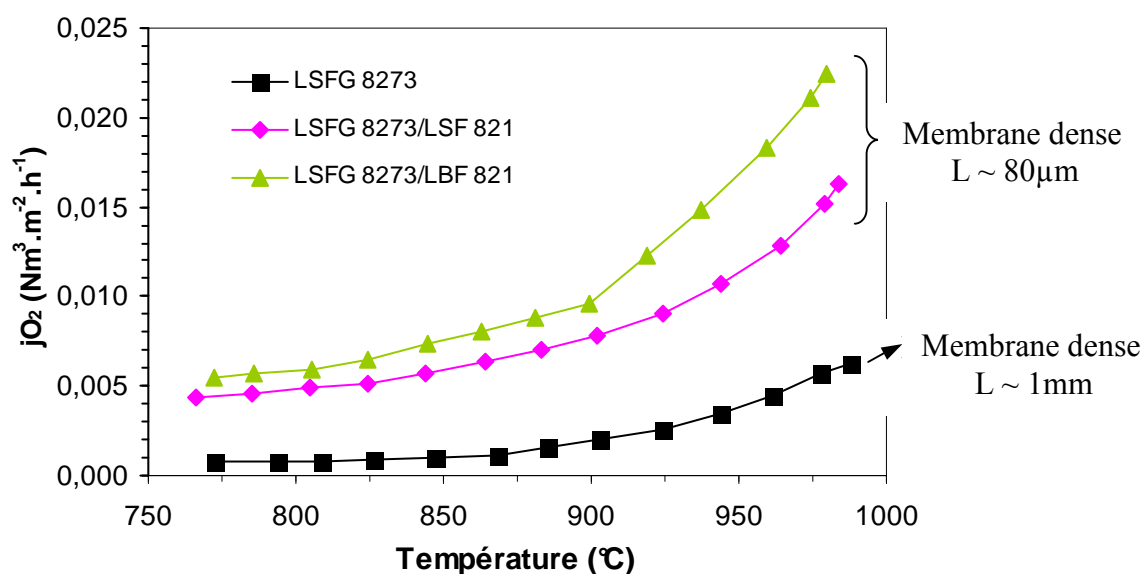


Figure IV-8 : Flux d'oxygène à travers les membranes supportées LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ et LSFG₈₂₇₃/LBF₈₂₁ et la membrane auto-supportée LSFG₈₂₇₃. (gradient Air/Ar, 800°C-1020°C)

A 900°C, le flux d'oxygène pour une membrane auto-supportée de 1mm est de 0,002 Nm³.m⁻².h⁻¹. Les performances des membranes auto-supportées (La, Sr)(Fe, Ga)O₃ sont très faibles devant celles mesurées pour des cobaltites et des ferro-cobaltites [93-95]. Par exemple, la semi-perméation à l'oxygène est de 0,092Nm³.m⁻².h⁻¹ pour La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} à 900°C, ce qui est 46 fois supérieur au flux observé pour notre formulation. Cependant, la stabilité des matériaux dopés au gallium est plus élevée, notamment sous atmosphère réductrice. Dans la famille des matériaux (La, Sr)(Fe, Ga)O_{3-δ}, LSFG₈₂₇₃ présente des flux deux fois inférieurs à des matériaux tels que LSFG₆₄₉₁ et LSFG₆₄₆₄ [34, 35], mais toujours de meilleures stabilités chimique et dimensionnelle sous gradient de pression partielle d'oxygène.

Les membranes supportées présentent des flux proches et 4 à 5 fois supérieurs à ceux de la membrane auto-supportée, respectivement 0,008 et 0,010 Nm³.m⁻².h⁻¹ pour LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ et LSFG₈₂₇₃/LBF₈₂₁ à 900°C. L'augmentation du flux peut être liée à la diminution de l'épaisseur de la couche dense mais également à la participation du support poreux. En effet, la loi de Wagner indique que le flux est inversement proportionnel à l'épaisseur si la diffusion en volume est le mécanisme limitant (Equation IV-8), or les flux pour des membranes supportées ne sont que 4-5 fois supérieurs à ceux d'une membrane autosupportée et non pas 12 fois comme le rapport des épaisseurs le suppose. De plus, les

supports poreux étant des matériaux actifs (conducteurs mixtes) ils peuvent également participer au flux d'oxygène.

Dans la suite de ce paragraphe, l'influence de la température sur le flux est étudiée, ainsi que l'influence du support poreux.

IV.3.1. Influence de la température

Le flux d'oxygène à travers une membrane est thermiquement activé selon une loi d'Arrhenius. Les résultats expérimentaux peuvent alors être représentés sous forme de diagramme $\log(j_{O_2})$ en fonction de $1000/T$, appelés tracés d'Arrhenius (Figure IV-9). L'énergie d'activation peut être calculée à partir de la pente des droites d'équation :

$$\log(j_{O_2}) = A + \frac{-Ea}{R \ln(10)} \cdot \frac{1000}{T} \quad \text{Equation IV-29}$$

où Ea est l'énergie d'activation du flux (kJ/mol), A est une constante, T est la température (K) et R est la constante des gaz parfaits.

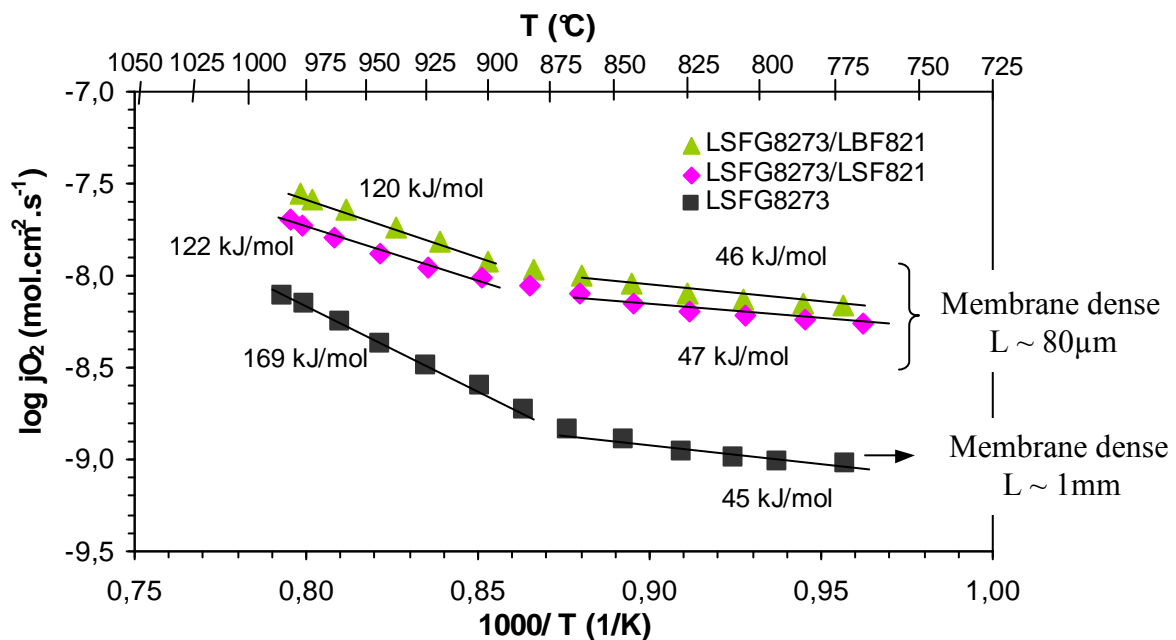


Figure IV-9 : Tracés d'Arrhenius des membranes supportées LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ et LSFG₈₂₇₃/LBF₈₂₁ et d'une membrane auto-supportée LSFG₈₂₇₃

Le tracé d'Arrhenius montre une rupture de pente à 870°C pour les trois membranes étudiées. Deux énergies d'activation, une à haute température ($T > 870^\circ\text{C}$) et une à basse

température ($T < 870^\circ\text{C}$), sont mesurées dans chaque cas. A basse température, les trois membranes ont la même énergie d'activation (45kJ/mol). A haute température, l'énergie d'activation des membranes supportées (122kJ/mol) est plus faible que celle de la membrane auto-supportée (169kJ/mol). Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

Cette rupture de pente suppose la présence de deux mécanismes limitants qui restent difficiles à identifier. Notons cependant que la gamme de variation de la température est restreinte et que les énergies d'activation mesurées sont donc sujettes à une imprécision importante.

IV.3.2. Influence de l'épaisseur de la membrane dense et du support poreux

Les flux spécifiques ($j_{\text{O}_2} * L$) des deux membranes supportées et de la membrane auto-supportée sont présentés sur la Figure IV-10. Pour les trois systèmes étudiés, L représente l'épaisseur de la membrane dense.

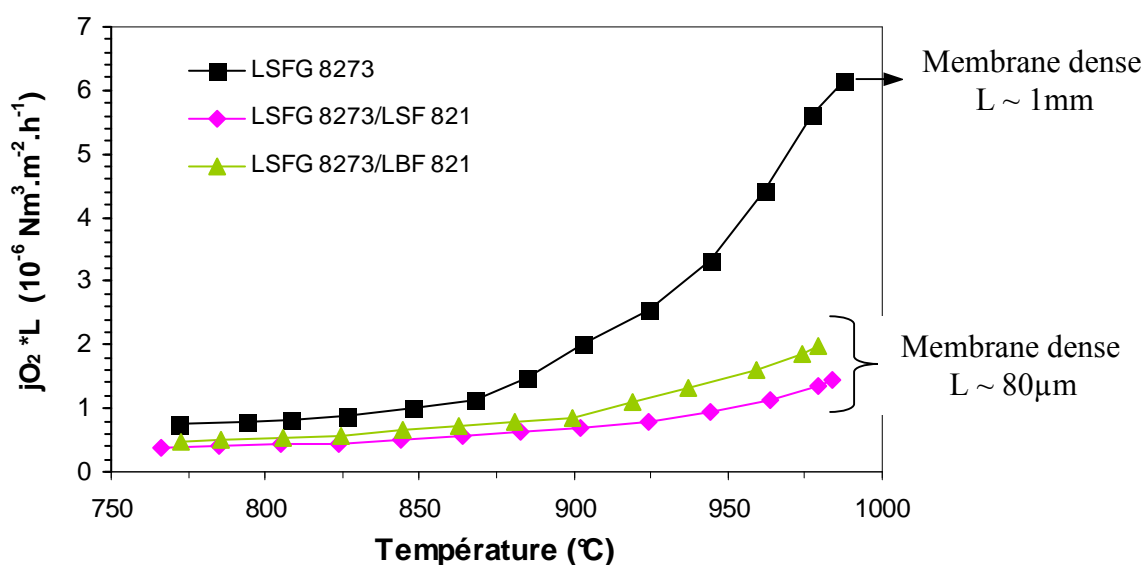


Figure IV-10 : Flux spécifique des membranes supportées LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ et LSFG₈₂₇₃/LBF₈₂₁ et d'une membrane auto-supportée LSFG₈₂₇₃.

Le flux spécifique doit être indépendant de l'épaisseur si la loi de Wagner est vérifiée (Equation IV-6). La Figure IV-10 montre au contraire une forte dépendance du flux d'oxygène avec l'épaisseur de la membrane dense, ce qui implique que la diffusion en volume n'est pas le seul mécanisme limitant dans la gamme d'épaisseur testée. De plus, des mesures de flux réalisées sur une membrane autosupportée de LSFG₈₂₇₃ de 1,7mm

d'épaisseur a mis en évidence que l'épaisseur critique L_c était supérieure à 1mm [35]. Ceci suppose que le flux est ici principalement limité par les échanges de surface.

Nous supposons alors que la légère diminution de l'énergie d'activation à haute température pour les membranes supportées est liée à une amélioration des échanges de surface avec le support poreux (Figure IV-9). Kim et al. ont mis en évidence que le système $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ présente des coefficients d'échange de surface inférieurs d'un ordre de grandeur à d'autres conducteurs mixtes cobaltites ou ferrocobaltites tels que $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [93], $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ [95], ou $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [80, 96], probablement en raison de la présence du gallium. Les cobaltites et les ferrocobaltites sont des matériaux largement étudiés dans la littérature et les flux d'oxygène de ces matériaux sont généralement limités par la diffusion en volume, leurs coefficients d'échange de surface étant très élevés ($k_s^0 > 10^{-4} \text{cm.s}^{-1}$). Lee et al. [94, 97] ont montré qu'en déposant une couche poreuse de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC_{641}) présentant un coefficient d'échange de surface élevé sur les deux faces d'une membrane auto-supportée du matériau $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$, les flux pouvaient être multipliés par 5,5. Le dépôt de couches denses de LSC_{641} permet également d'améliorer les performances de cette membrane mais dans une moindre mesure (flux multipliés par 2). Ceci indique que non seulement les coefficients d'échange de surface, mais également la microstructure de la couche support peuvent jouer un rôle dans la semi-perméation de l'oxygène.

Pour les supports poreux étudiés ne contenant pas de Ga, les coefficients d'échange de surface doivent être supérieurs à celui de LSFG_{8273} , permettant ainsi une augmentation du flux d'oxygène [93]. Afin de confirmer ce point, les coefficients d'échange de surface des deux matériaux LSFG_{8273} et LSF_{821} ont été évalués par ATG (Figure IV-11) avec le protocole présenté au paragraphe III.4.

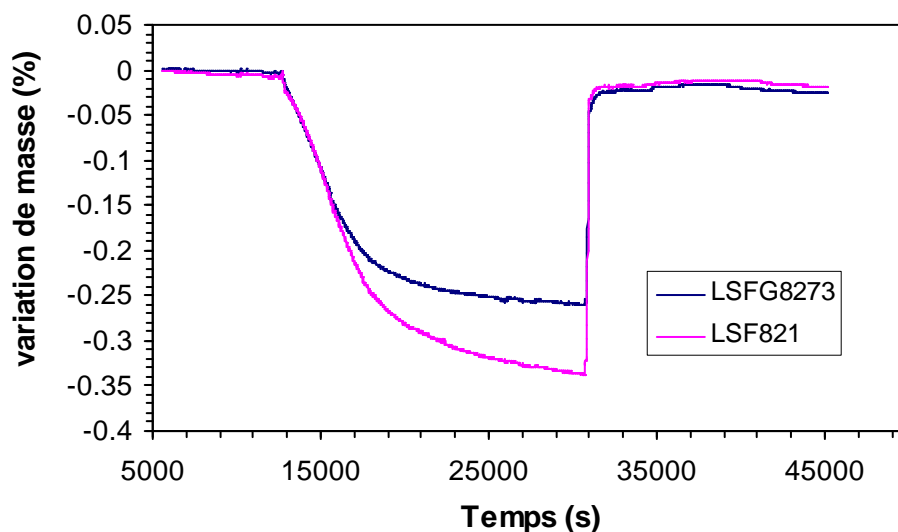


Figure IV-11 : Variation de masse de LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁ pendant un cycle air-azote-air à 950°C

Matériau	k_{III} (cm.s ⁻¹)	k_I (cm.s ⁻¹)	k_s (cm.s ⁻¹)	k_s^0 (cm.s ⁻¹) à 0,21bar et 950°C
LSFG ₈₂₇₃	$1,73 \times 10^{-6}$	$5,06 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$2,27 \times 10^{-6}$
LSF ₈₂₁	$2,69 \times 10^{-6}$	$6,36 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$3,80 \times 10^{-6}$

Tableau IV-1 : Coefficients d'absorption et de désorption de l'oxygène et coefficients d'échange de surface estimés à partir des ATG à 950°C (I face côté oxydant, III face côté réducteur).

Une perte de masse est observée pour les deux matériaux quand l'atmosphère est brutalement modifiée d'une pO_2 de 0,21 à 2.10^{-5} bar (Figure IV-11). Dans le cas de LSF₈₂₁, une perte de masse plus importante est constatée. Lorsque la pression partielle d'oxygène est de nouveau passée à 0,21 bar (sous air), les deux matériaux reprennent totalement la masse perdue. La Figure IV-11 montre que la désorption de l'oxygène se fait plus lentement que son absorption. Les coefficients d'absorption (k_I) et de désorption (k_{III}) de l'oxygène peuvent alors être déterminés (Equation IV-26). Les coefficients d'échange de surface peuvent ensuite être calculés (Tableau IV-1). La valeur obtenue pour LSF₈₂₁ est comparable à celle fournie par la littérature ($k = 3,08 \times 10^{-6}$ cm.s⁻¹ à 950°C, par titration de ¹⁸O/¹⁶O) [98]. Ces résultats confirment que le support poreux LSF₈₂₁ présente un coefficient d'échange de surface supérieur celui du matériau de membrane dense.

Une corrélation entre le taux de lacunes d'oxygène et le coefficient d'échange de surface a pu être mise en évidence dans le cas des cobaltites La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} [99]. Plus le taux de

substitution du lanthane par le strontium augmente, plus le coefficient d'échange de surface est élevé.

De plus, dans le cas de membranes supportées avec un support poreux actif, Van Hassel [64] a mis en évidence une zone du support poreux à l'interface avec la membrane dense dans laquelle la pression partielle d'oxygène chute légèrement. Cette différence de pression partielle entre la phase gazeuse et la phase solide fournit la force motrice pour l'absorption d'oxygène. Ainsi la dissociation de l'oxygène peut être délocalisée dans le support poreux. Cependant l'épaisseur du support poreux participant à cette dissociation reste faible par rapport à l'épaisseur totale du support. En d'autres termes, seuls quelques microns du support poreux situés à l'interface avec la membrane dense participeraient à la dissociation de l'oxygène.

Ainsi, le meilleur coefficient d'échange de LSF_{821} par rapport à LSFG_{8273} et une délocalisation de la dissociation de l'oxygène dans le support poreux pourraient expliquer la diminution de l'énergie d'activation et l'augmentation du flux observées. Dans ce cas, la microstructure du support (taux de porosité) peut également avoir une influence sur les cinétiques de dissociation de l'oxygène ainsi que sur la perméabilité aux gaz et sur la tenue mécanique du réacteur. Le paragraphe suivant s'attache à étudier l'influence de la microstructure du support sur ces différents paramètres. Les matériaux LSF_{821} et LBF_{821} présentant des caractéristiques physiques très proches, seul LSF_{821} est considéré dans la suite de l'étude.

V. Influence de la porosité

V.1. Caractérisation du support poreux

V.1.1. Caractérisation de la porosité

La porosité du support doit être suffisante pour permettre au flux d'air d'atteindre la membrane dense, tout en assurant une bonne tenue mécanique de l'ensemble. La porosité, variant de 22% à 42% en volume est introduite par des agents porogènes (amidon de maïs (AM), fécule de pomme de terre (FPT)), permettant d'obtenir un réseau de pores dans un matériau parfaitement consolidé. La porosité est mesurée par poussée d'Archimède et par analyse d'images, puis la surface spécifique de la porosité est mesurée (Cf. § III.1).

Les pores s'organisent en un réseau plus ou moins complexe (Figure IV-12) et trois types distincts de porosités sont définies :

- Porosité interconnectée formant un réseau continu à travers le support poreux,
- Porosité ouverte que d'un seul coté ou bras mort,
- Porosité fermée.

La porosité ouverte mesurée par poussée d'Archimède prend en compte les deux premiers types de pores.

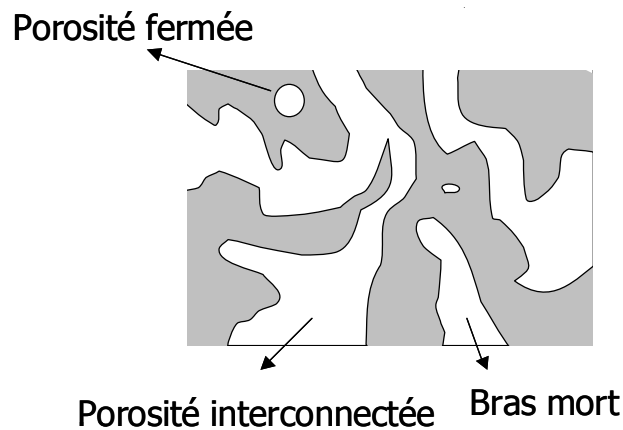


Figure IV-12 : Vue schématique d'un réseau de porosité.

Les caractéristiques des différents supports poreux LSF_{821} étudiés sont reportées dans le Tableau IV-2.

Porogène	Porogène % ⁽¹⁾	Porosité ouverte % P_o	Porosité fermée % P_f	Porosité totale % P_T	Surface Spécifique $m^2.g^{-1}$
AM	35	22,4	3,1	25,5	-
AM	40	26,4	2,6	29,0	0,27
AM	42,5	29,3	2,1	31,4	0,31
AM	45	32	1,1	33,1	0,34
AM	50	37,3	0,4	37,7	0,38
AM	55	41	1,0	42,0	0,44
FPT	40	25,2	5	30,2	-
FPT	45	31	3,8	34,8	-

Tableau IV-2 : Evaluation des porosités ouvertes et fermées par poussée d'Archimède des supports

LSF₈₂₁. ⁽¹⁾ pourcentage de porogène en volume par rapport au volume de poudre

$$(V_{\text{porogène}} / (V_{\text{porogène}} + V_{\text{poudre}})).$$

La porosité fermée diminue quand la porosité totale augmente. Pour des porosités équivalentes, les matériaux élaborés avec de la fécule de pomme de terre présentent en général des porosités fermées plus élevées, probablement en raison d'une interconnexion plus faible des pores. Les microstructures correspondantes sont présentées sur la Figure IV-13 pour l'amidon de maïs et sur la Figure IV-14 pour la fécule de pomme de terre.

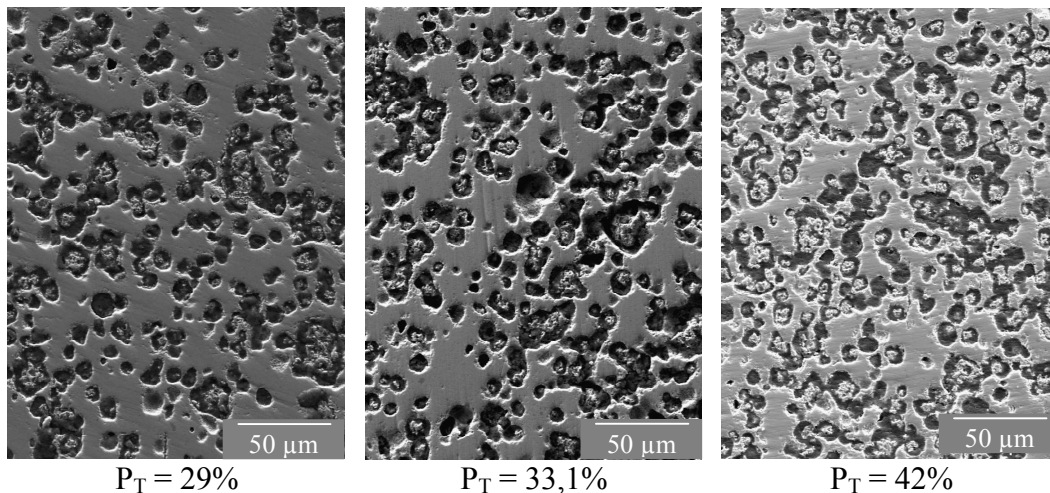


Figure IV-13 : Micrographies de la porosité du support LSF₈₂₁ introduite par de l'amidon de maïs.

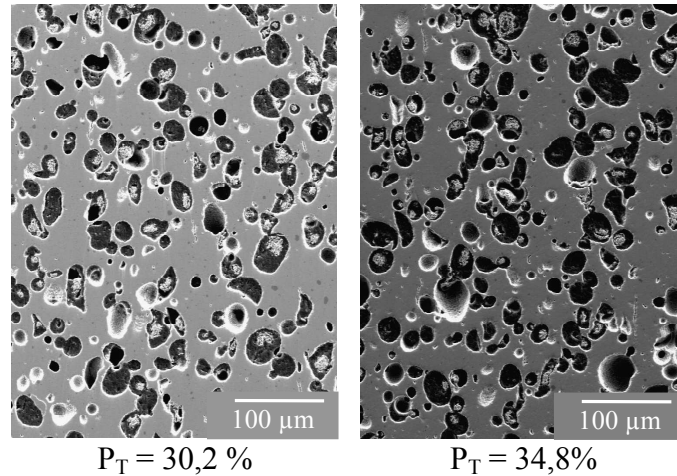


Figure IV-14 : Micrographies de la porosité du support LSF₈₂₁ introduite par de la fécule de pomme de terre.

Les microstructures des supports poreux en fonction du taux de porogène montrent des pores de l'ordre de 10-15μm pour l'amidon de maïs et 35μm pour la fécule de pomme de terre. L'interconnexion entre les pores semble moins élevée pour une porosité introduite par de la fécule de pomme de terre.

V.1.2.Perméabilité du support

Dans cette étude, le volume poreux est caractérisé par sa perméabilité aux gaz. De nombreux modèles existent pour décrire la perméabilité au gaz d'un milieu poreux [100]. Dans le cas du flux laminaire d'un fluide compressible à travers une membrane, le modèle de Kozeny-Carman décrit le débit volumique Q en fonction de la pression moyenne [101] :

$$\frac{Q}{S.\Delta P} = A.P_m + B \quad \text{Equation IV-30}$$

avec S , la surface de la face exposée, ΔP la différence de pression entre les deux faces de la membrane poreuse, A une constante représentant le flux visqueux et B une constante correspondant au flux non visqueux ou diffusion de Knudsen telles que :

$$A = \frac{k_v}{R.T.\mu.L} \quad \text{Equation IV-31}$$

$$B = \frac{4.\bar{V}}{3.R.T.L} k_{nv} \quad \text{Equation IV-32}$$

avec $k_v = (\varepsilon/8.\tau)r_p^2$ (m^2), la perméabilité intrinsèque correspondant au flux visqueux, $k_{nv} = (\varepsilon/2.\tau)r_p$ la perméabilité intrinsèque correspondant au flux de glissement, $\bar{v} = \sqrt{8RT/\pi M}$ la vitesse moléculaire moyenne, μ la viscosité du gaz (Pa.s), ε la porosité, τ la tortuosité, r_p (m) le diamètre des pores, M la masse moléculaire du gaz (g/mol), R la constante des gaz parfaits, L l'épaisseur du support poreux et T (K) la température. La tortuosité τ de la porosité peut être définie comme le rapport de la distance réellement parcourue par les molécules de gaz sur la distance effective du déplacement, c'est-à-dire l'épaisseur de la membrane. Notons également, que la description géométrique du milieu poreux considérée dans ce modèle est celle de tubes capillaires tortueux [102].

L'Equation IV-30 n'est valable que si les hypothèses suivantes sont vérifiées :

- Le fluide d'infiltration est inerte vis à vis du milieu poreux,
- L'écoulement du fluide est laminaire,
- Les forces d'écoulement dues à la viscosité prédominent sur les forces d'inertie.

Dans le cadre de cette étude, les mesures sont réalisées à température ambiante et le fluide d'infiltration utilisé est l'azote, aucune interaction chimique ou physique n'est donc possible avec le milieu poreux. Le calcul du nombre Reynolds, $Re = d_h \cdot \rho \cdot v / \mu$ où d_h , ρ et v , sont respectivement le diamètre hydraulique des pores (m), la masse volumique ($kg.m^{-3}$) et la vitesse du gaz ($m.s^{-1}$), a permis d'établir que le flux était laminaire ($Re < 0,01$).

Trois types de flux peuvent être considérés à travers un matériau poreux : (i) la diffusion de Knudsen pour les pores de faible diamètre, (ii) le flux de glissement et (iii) le flux visqueux (Poiseuille) pour les pores de taille plus importante. Le régime de diffusion peut être déterminé par le nombre de Knudsen (K) qui est le rapport du diamètre des pores (D) sur le libre parcours moyen des molécules de gaz ($\lambda = 65$ nm dans le cas de l'azote). Quand le diamètre des pores est inférieur au libre parcours moyen des molécules de gaz, le nombre de Knudsen est inférieur à 1 et la diffusion de Knudsen est dominante. Pour les pores de taille plus importante, quand le nombre de Knudsen est supérieur à 10, l'écoulement visqueux est dominant avec une participation du glissement à l'écoulement. Dans le cas présent, le nombre de Knudsen est très élevé (> 150 pour des pores introduits par l'amidon de maïs et > 530 pour des pores introduits par de la fécule pomme de terre) et le flux

visqueux (ou diffusion de Poiseuille) est dominant. L'Equation IV-30 est donc applicable dans le cadre de cette étude.

A partir des équations IV-31, IV-32 et IV-33, le diamètre d'interconnexion des pores r_p et la tortuosité τ peuvent être évalués.

$$r_p = \frac{16.A.\mu}{3.B} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Equation IV-33}$$

$$\tau = \frac{256.\varepsilon.A}{9.B^2.\pi.M.L} \mu \quad \text{Equation IV-34}$$

Les équations IV-34 à IV-35 sont écrites en utilisant l'approximation des tubes capillaires tortueux [102]. Les diamètres de pores et la tortuosité calculées sont donc des approximations.

La perméabilité du support poreux est mesurée à l'aide du montage présenté précédemment (Cf. Figure IV-4), sur des échantillons de 24mm de diamètre et 1mm d'épaisseur. Dans toute la gamme de porosité testée, le nombre de Reynolds est inférieur à 0,01 et donc un flux laminaire peut être considéré.

La Figure IV-15 montre l'évolution de la perméabilité du support en fonction de la pression moyenne pour des taux de porosité ouverte introduite par de l'amidon de maïs variant de 22% à 41% en volume. La Figure IV-16 représente l'évolution du rayon d'interconnexion des pores et de la tortuosité. Bien que la perméabilité d'un support avec 22%vol de porosité ouverte soit très faible ($2 \mu\text{mol.m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 0,1MPa), la porosité semble encore interconnectée. Cependant, il est généralement admis que la limite de percolation de la porosité est de 30% de porosité ouverte [55].

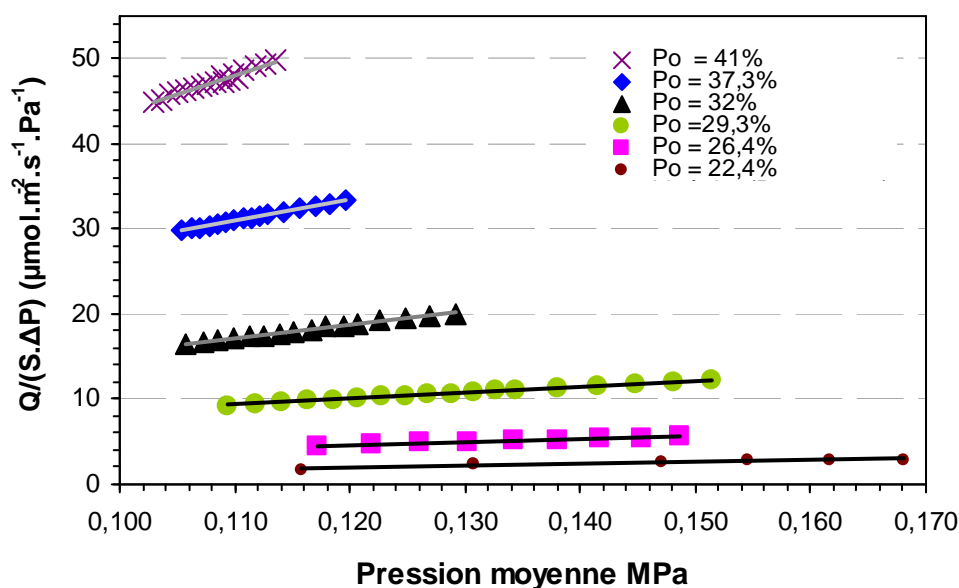


Figure IV-15 : Evolution de la perméabilité à l'azote en fonction de la pression moyenne pour différents taux de porosité introduite par de l'amidon de maïs.

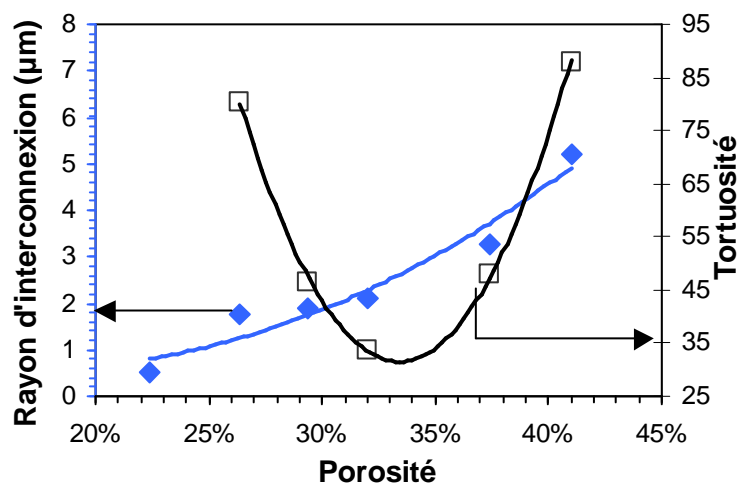


Figure IV-16 : Evolution du diamètre d'interconnexion et de la tortuosité en fonction du taux de porosité (AM).

La perméabilité au gaz augmente avec le taux de porosité, ainsi que le diamètre d'interconnexion des pores. Pour des taux de porosité compris entre 22% et 32% en volume, la tortuosité diminue et la porosité ouverte mesurée ne représente pas la porosité qui participe réellement à la perméabilité au gaz. En d'autre termes, pour de faibles taux de porosité, la quantité de bras-morts dans la porosité est importante. En augmentant la porosité, la quantité de bras-morts diminue, diminuant la tortuosité de la porosité. Pour des

porosités supérieures à 32%vol, le volume poreux devient assez important pour augmenter la tortuosité avec une forte augmentation du diamètre d'interconnexion. Ainsi, les porosités élevées ($\geq 32\%vol$) favorisent un temps de séjour important du gaz dans le support et assurent le passage du gaz sans difficulté jusqu'à la membrane dense.

Les matériaux du support poreux étant actifs pour la perméation de l'oxygène du réacteur, il peut être intéressant que la surface d'échange développée par la porosité et donc la tortuosité soient importantes. Il semblerait donc qu'une porosité supérieure à 32%vol soit préférable.

La même étude a été réalisée avec une porosité introduite par de la fécule de pomme de terre. Deux taux de fécule de pomme de terre ont été testés, amenant à des porosités ouvertes variant de 25%vol à 31%vol (Figure IV-17).

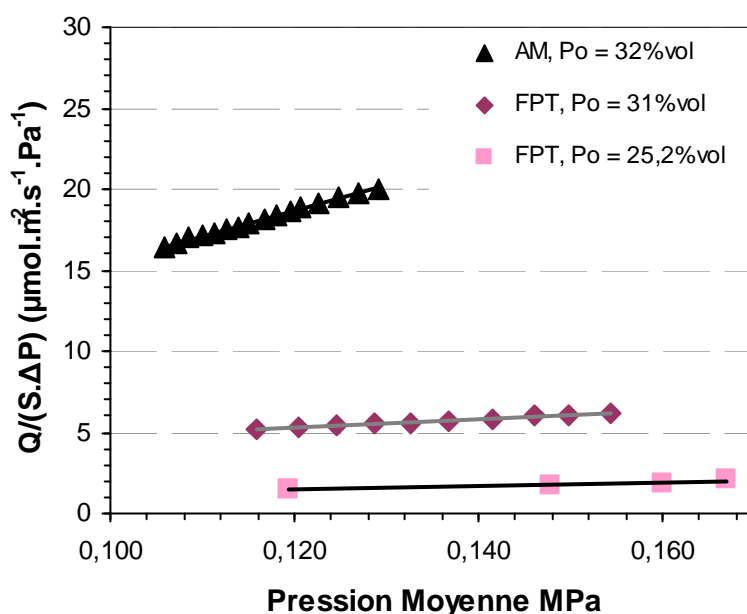


Figure IV-17 : Evolution de la perméabilité à l'azote en fonction de la pression moyenne pour différents taux de porosité introduite par de la fécule de pomme de terre.

Porosité ouverte (%)	Rayon d'interconnexion μm	Tortuosité
25	0,6	63
31	0,3	6

Tableau IV-3 : Evolution du rayon d'interconnexion et de la tortuosité en fonction du taux de porosité dans le cas d'une porosité introduite par de la FPT.

La perméabilité et le diamètre d'interconnexion des pores sont plus faibles quand la porosité est introduite par de la fécule de pomme de terre ($40\mu\text{m}$), que quand elle est introduite par de l'amidon de maïs. Pour un volume donné de porogène, une diminution du diamètre des particules de porogène induit une augmentation du nombre de particules et donc du nombre de contacts entre les particules. Ainsi, avec une taille des particules de la fécule de pomme de terre plus importante que celles d'amidon de maïs, l'interconnexion entre les pores est moins élevée et la percolation se fait pour un volume poreux plus important, ce qui explique les différences de résultats pour des taux équivalents de porosité.

L'amidon de maïs permet d'obtenir une porosité plus homogène et mieux interconnectée que la fécule de pomme de terre pour des taux de porosité équivalents. La perméabilité au gaz obtenue avec de l'amidon de maïs est donc supérieure. Il est alors préférable d'utiliser l'amidon de maïs en tant que porogène. Cependant, il convient de vérifier que la perméabilité du support est suffisante pour ne pas limiter le flux d'oxygène dans les conditions opératoires. Dans les conditions industrielles, l'air arrive sous une pression de $0,5\text{MPa}$ dans la couche poreuse. La perméabilité minimale du support, pour 26% de porosité (amidon de maïs), est de $16,80\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}$, ce qui correspond dans ces conditions à un flux d'air de $8,40\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($=Q.P/S.\Delta P$), soit un flux d'oxygène de $1,76\text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ($=142\text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Ces valeurs de flux sont largement supérieures aux flux prévus pour les systèmes les plus performants ($j_{\text{O}_2} = 6\text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) ainsi qu'à la cible industrielle ($j_{\text{O}_2} = 3-5\text{ Nm}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$). Nous supposons alors que la perméabilité du support poreux n'est pas limitante pour des porosités supérieures à 26% et introduites par de l'amidon de maïs.

Toutefois, nous avons vu qu'il est possible que le support poreux permette de délocaliser la dissociation de l'oxygène et d'améliorer les performances du réacteur. Un support poreux présentant une porosité importante ($>32\%$, introduite par de l'amidon de maïs) serait intéressant afin d'augmenter la surface d'échange. Cependant, le rôle du support poreux est également d'assurer la tenue mécanique du réacteur, il est donc nécessaire d'évaluer l'influence de la porosité sur la résistance mécanique du support.

V.1.3. Résistance mécanique

La porosité influence fortement les propriétés mécaniques des matériaux. Ainsi, un fort taux de porosité peut améliorer les flux aux dépens de la tenue mécanique du réacteur. Il

s'agit alors de trouver un compromis entre les performances en termes de perméation de l'oxygène et de tenue mécanique du réacteur.

Les valeurs de contrainte à la rupture (σ_R) à température ambiante du support LSF₈₂₁, en fonction de la porosité sont reportées sur la courbe de la Figure IV-18. Le nombre d'éprouvettes testées par porosité est de 5.

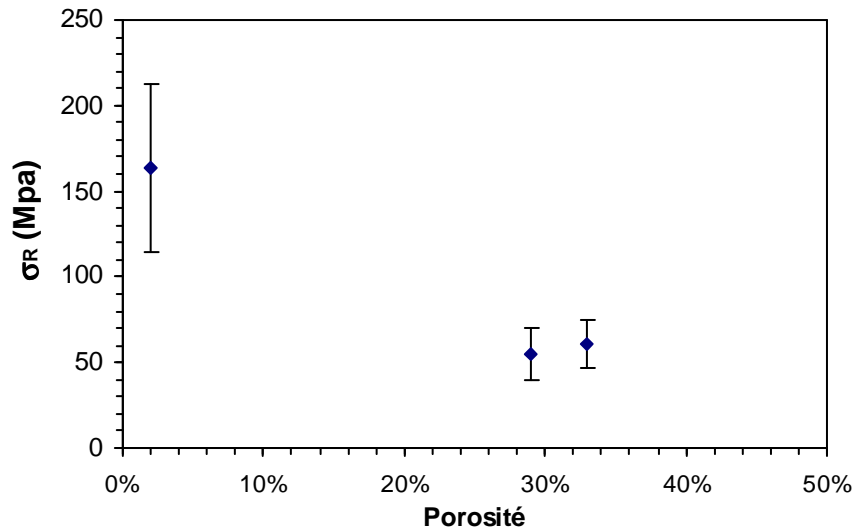


Figure IV-18 : Contrainte à la rupture en flexion 3 points de LSF₈₂₁ poreux.

La contrainte à la rupture diminue de façon monotone avec l'augmentation de la porosité. Les contraintes à la rupture de matériaux poreux à 29% et 33% en volume sont proches et respectivement de 62 et 54MPa. Pour une porosité supérieure de l'ordre de 39%, la résistance à la rupture est estimée à 40MPa (loi exponentielle, Equation IV-28).

Des essais en température ont également été réalisés (900°C). Pour les deux taux de porosité (29 et 33%), 2 barrettes ont été testées. La contrainte à la rupture obtenue est de 53MPa pour 29% de porosité et 47MPa pour 33% de porosité, soit une diminution respective de la résistance mécanique de 16% et 13%. Notons toutefois que ces valeurs sont des approximations car seulement deux tests ont été réalisés pour chaque taux de porosité. Le matériau LSF₈₂₁ est fragile et le calcul du module d'Young n'est pas possible en raison de l'incertitude de mesure sur la déformation. En effet, les déplacements mesurés sont inférieurs au micron et la précision du capteur de déplacement est de 1 μ m.

De plus, dans les conditions industrielles d'utilisation, les réacteurs se présentent sous forme de tubes soumis côté air (à l'intérieur du tube) à une pression de 0,5MPa et côté

réducteur (à l'extérieur du tube) à 2MPa. Le matériau LSF₈₂₁, sera donc soumis à des contraintes de compression $\sigma = \Delta P \cdot D / 2e = 9,4 \text{ MPa}$, avec ΔP la différence de pression, D le diamètre du tube (25mm) et e l'épaisseur du tube (2mm). Il est donc nécessaire de passer de la résistance mécanique mesurée en flexion à la résistance mécanique d'utilisation en compression. En première approximation, l'Equation IV-35 peut être considérée :

$$\sigma_R(\text{compression}) \approx 10 \cdot \sigma_R(\text{tension}) \approx 10 \cdot \frac{\sigma_R(\text{flexion})}{4} \quad \text{Equation IV-35}$$

En appliquant l'Equation IV-35, les résistances à la rupture en compression du matériau du support sont calculées pour une température de 900°C (Tableau IV-4).

Porosité	σ_R (flexion) MPa	σ_R (compression) MPa
29%	53	132
33%	47	117

Tableau IV-4 : Estimation de la résistance à la rupture en compression de LSF₈₂₁ en fonction du taux de porosité et à 900°C.

Les valeurs estimées de la résistance à la rupture en compression de LSF₈₂₁, pour les deux taux de porosité, montre que le matériau supportera la différence de pression appliquée dans les conditions industrielles.

V.2. Semi-perméation de l'oxygène

La Figure IV-19 montre l'évolution du flux d'oxygène sous un gradient Air/Ar en fonction du taux de porosité du support (26% et 41% en volume) pour deux membranes supportées LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁. Dans ce cas, la porosité est introduite par de l'amidon de maïs.

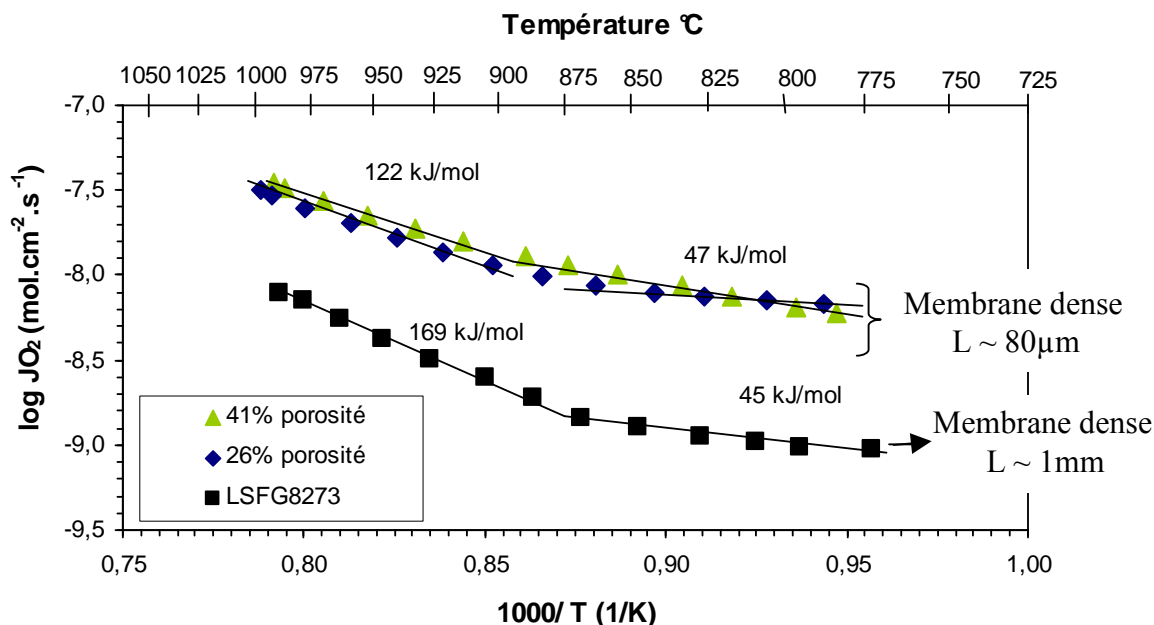


Figure IV-19 : Droites d'Arrhenius des flux d'oxygène pour une membrane auto-soutenue LSFG₈₂₇₃ et deux membranes soutenues de type LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ avec deux taux de porosité.

L'évolution du flux d'oxygène en fonction de la porosité est très faible. Ceci est probablement dû à la faible évolution de la surface développée par la porosité sur la gamme de porosité testée (Tableau IV-2). En effet, la dissociation de l'oxygène étant délocalisée sur une faible épaisseur du support, l'augmentation de la surface spécifique ne semble pas suffisante pour augmenter le flux. Une autre hypothèse possible, est que le flux est essentiellement limité par les échanges de surface côté réducteur. Nous essaierons d'éclaircir ce point dans le paragraphe VI.

V.3. Conclusion

Les tests de perméabilité ont mis en évidence que l'amidon de maïs comme agent porogène permettait d'atteindre une perméabilité au gaz supérieure à celle obtenue avec de la fécule de pomme de terre pour un taux de porosité équivalent. Il est donc préférable d'utiliser de l'amidon de maïs comme agent porogène pour le support. De plus, il semblerait qu'une porosité de 26% en volume introduite par l'amidon de maïs soit suffisante pour assurer le passage de l'air jusqu'à la membrane dense. Cependant, il est commun de considérer le seuil de percolation de la porosité ouverte à 30% en volume. Une augmentation de la porosité du support de 26% à 41% en volume ne semble pas améliorer

les performances des membranes supportées, mais diminue les propriétés mécaniques du support.

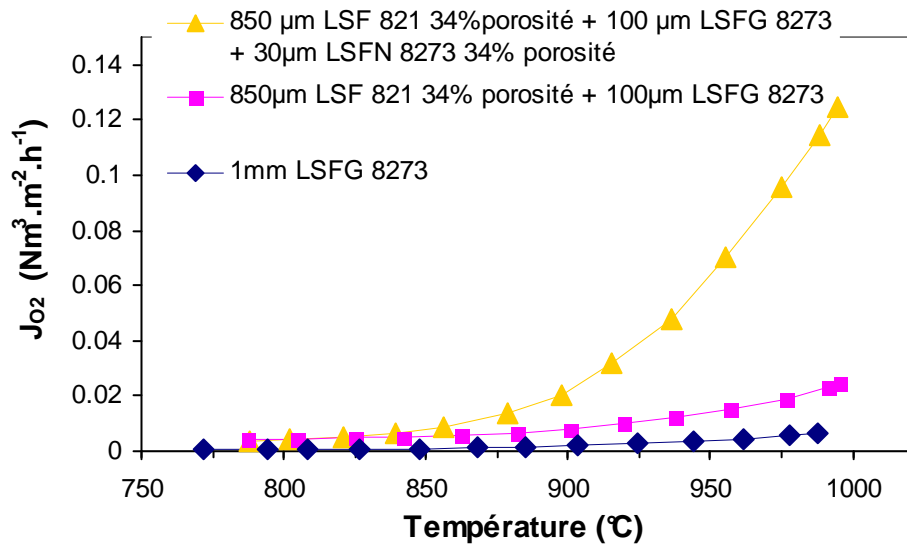
Il semble donc qu'une membrane supportée constituée d'une couche poreuse de 800-900 μ m d'épaisseur avec une porosité introduite par de l'amidon de maïs comprise entre 26-30% en volume soit satisfaisante dans les conditions de test et sans dépôt de catalyseur.

Le paragraphe suivant traite de l'influence de la couche catalytique sur les performances en termes de semi-perméation de l'oxygène.

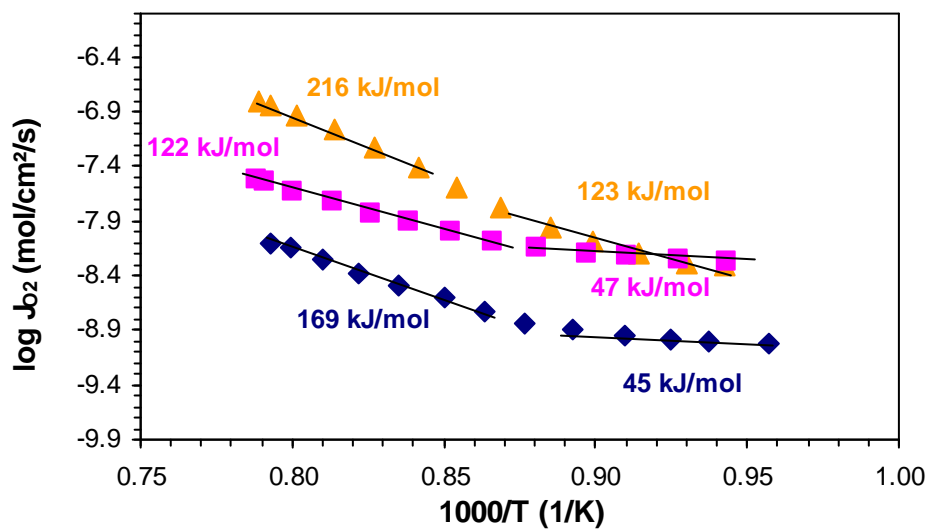
VI. Influence de la couche catalytique

Les performances des membranes (La, Sr)(Fe, Ga)O₃ peuvent être améliorées par l'ajout de catalyseurs permettant d'obtenir des flux similaires, voire supérieurs à ceux de La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3- δ} [94, 97]. Ce résultat montre l'intérêt d'une structure multicouche comportant une couche de catalyseur pour augmenter les performances de semi-perméabilité à l'oxygène des réacteurs.

Des architectures tricouches LSF₈₂₁/LSFG₈₂₇₃/LSFN₈₂₇₃ ont également été élaborées en vue d'améliorer les performances de semi-perméation à l'oxygène. Bien que LSFN₈₂₇₃ soit plutôt un catalyseur de la réaction d'oxydation partielle du méthane, une étude précédente a mis en évidence sa capacité à accélérer les échanges de surface entre l'oxygène du réseau et l'oxygène gazeux [16]. Ainsi, la présence de la couche catalytique côté réducteur permet de multiplier le flux de perméation (sous un gradient Air/Ar) par 2,5 à 900°C et par 7,5 à 1000°C par rapport à une membrane supportée (Figure IV-20.a). Cependant, à ce stade de compréhension, l'augmentation du flux peut être également attribuée à l'augmentation de la surface d'échange et pas seulement aux propriétés catalytiques du matériau LSFN₈₂₇₃.



(a)



(b)

Figure IV-20 : (a) Flux d'oxygène sous un gradient Air/Ar et (b) tracé d'Arrhenius du flux d'oxygène pour une membrane auto-soutenue LSFG₈₂₇₃, une membrane supportée LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ et un tricot LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁.

Contrairement à ce qui peut être généralement observé dans la littérature [94, 97, 103, 104], l'énergie d'activation calculée ne diminue pas en présence de la couche catalytique mais au contraire augmente (Figure IV-20.b). Cette évolution de l'énergie d'activation suppose un changement du mécanisme limitant. Deux hypothèses sont alors possibles :

- les échanges de surface coté oxydant deviennent limitants,

- il y a diffusion en volume (dans les ligaments de la couche catalytique), étant donné sa microstructure (pores dans un matériau consolidé).

Afin d'essayer de déterminer les mécanismes limitants, les énergies d'activation des échanges de surface côté air et côté réducteur sont calculées à partir d'analyses thermogravimétriques. Ces dernières ont été réalisées sur des membranes LSFG₈₂₇₃ frittées à 1250°C/2h sous air, puis broyées et tamisées à 100µm, de sorte que les échanges de surface soient le mécanisme limitant. La Figure IV-21 représente les variations de masse de LSFG₈₂₇₃ sous air et sous argon au cours d'une montée en température. Des paliers de 4h sont réalisés à 800°C, 850°C, 900°C, 950°C et 1000°C afin que le matériau atteigne l'équilibre avec la pression partielle d'oxygène à une température donnée.

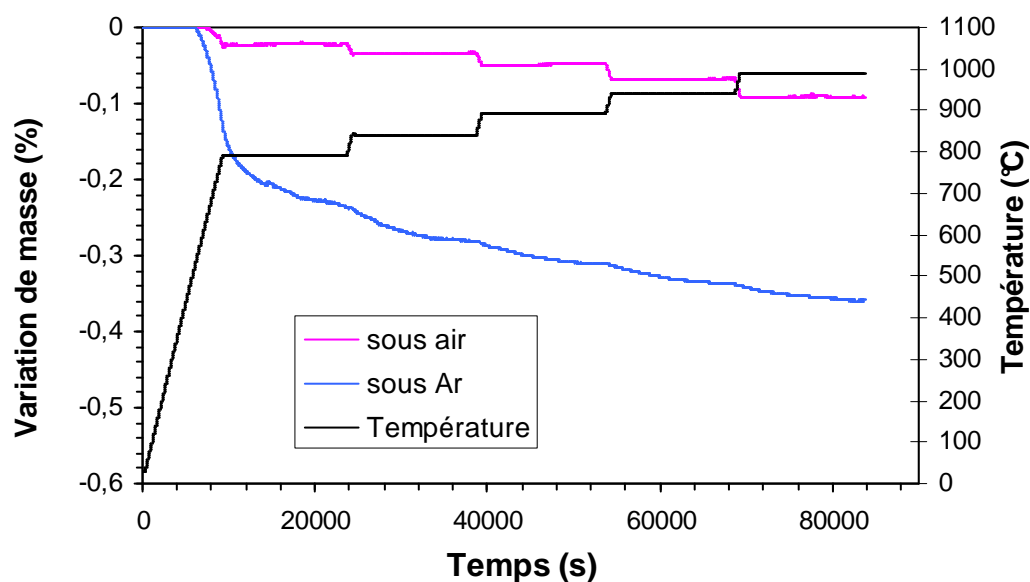


Figure IV-21 : Variation de masse de LSFG₈₂₇₃ (poudre) sous air et sous argon en fonction de la température.

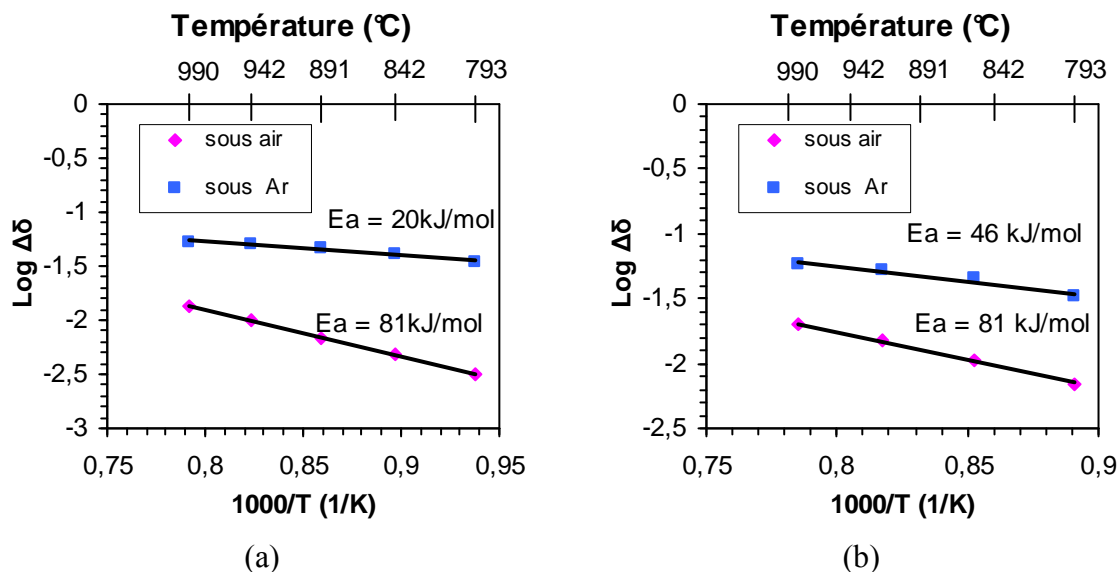


Figure IV-22 : Tracé d'Arrhenius de la variation de la sous-stœchiométrie ($\Delta\delta = \delta_T - \delta_{25^\circ\text{C}}$) de LSFG₈₂₇₃
(a) pour une poudre, (b) pour une pastille.

Les énergies d'activations des échanges de surface sont calculées à partir des pertes de masse atteintes quand le matériau est à l'équilibre avec le couple (T , p_{O_2}) (Figure IV-22.a). L'énergie d'activation des échanges de surface est largement supérieure sous air. Ceci pourrait suggérer que l'étape de dissociation de l'oxygène côté oxydant est une étape limitante.

La même expérience a été réalisée avec des morceaux de membrane LSFG₈₂₇₃ (1mm d'épaisseur) frittés à 1250°C/2h. Les énergies d'activation mesurées sont de 81kJ/mol sous air et de 46kJ/mol sous argon pour les massifs. Pour une poudre, l'énergie d'activation sous air est identique alors que sous argon, elle est plus faible. L'augmentation de la surface d'échange de LSFG₈₂₇₃ côté air ne favorise donc pas une diminution de l'énergie d'activation. Par contre, une augmentation de la surface d'échange côté réducteur devrait permettre de diminuer l'énergie d'activation. De plus, l'énergie d'activation sous argon d'une pastille correspond à l'énergie d'activation à basse température mesurée sur les membranes auto-supportées et supportées (Figure IV-20.b), ce qui peut indiquer que dans ces cas à basse température ($T < 870^\circ\text{C}$), les échanges de surface côté réducteur sont limitants. De plus, la forte augmentation du flux par l'ajout d'une couche catalytique poreuse suggère que le flux serait principalement limité par les échanges de surface côté réducteur sur toute la gamme de température dans le cas des membranes supportées. Dans le cas d'un tricouche, les échanges de surface côté oxydant deviendraient limitants à basse température, alors qu'à

haute température le flux serait limité par la diffusion en volume dans le catalyseur. Ceci pourrait être vérifié en modifiant la microstructure de la couche catalytique (augmentation de la surface d'échange).

La nature de la surface d'échange entre l'air et la couche dense peut être un paramètre important pour les performances du réacteur. La présence d'un catalyseur de dissociation de l'oxygène dans le support poreux pourrait permettre d'accélérer les réactions d'échange de surface du côté oxydant et de diminuer l'énergie d'activation du flux. Cette couche catalytique pourrait par exemple être imprégnée dans la couche poreuse sans limiter la diffusion du gaz.

VII. Conclusions

Ce chapitre a présenté les méthodes mises en œuvre pour évaluer les performances de membranes élaborées par les procédés décrits au chapitre III. Les performances des membranes supportées, en terme de flux d'oxygène, sont meilleures que celles d'une membrane auto-supportée. L'amélioration de ces performances semble être liée à la délocalisation de la dissociation de l'oxygène dans le support poreux. En effet LSF₈₂₁ présente un meilleur coefficient d'échange de surface que LSFG₈₂₇₃, ce qui permet d'accélérer la dissociation de l'oxygène côté air. Cependant, l'augmentation de la surface d'échange côté oxydant n'a pas permis d'augmenter le flux. Au final, un support poreux présentant une porosité de 26-30% en volume, introduite par de l'amidon de maïs, semble être le meilleur compromis performances/tenue mécanique.

Les performances d'un réacteur tricouche sont également supérieures à celles d'une membrane supportée. Dans cette configuration, une augmentation de l'énergie d'activation suggère un changement du mécanisme limitant.

Les résultats obtenus pour les réacteurs tricouche semblent montrer qu'en présence d'un catalyseur côté réducteur, les échanges de surface côté air sont les principaux mécanismes limitants. L'introduction dans la porosité de la couche support d'un catalyseur de la dissociation de l'oxygène devrait permettre d'augmenter les flux et diminuer l'énergie d'activation.

Chapitre V : Comportement Mécanique

I. Introduction

Le matériau LSFG_{8273} a été choisi en raison de ses bonnes stabilités chimique et dimensionnelle à haute température (800°C - 1000°C) sous un gradient de pression partielle d'oxygène. Cependant, les analyses DRX ont montré la présence d'une transition de phase d'une symétrie monoclinique à une symétrie rhomboédrique entre 200°C et 300°C . Cette transition de phase peut avoir des répercussions néfastes sur les propriétés mécaniques du matériau. Nous nous sommes donc attachés à évaluer les propriétés élastiques du matériau dans la gamme de température d'utilisation grâce à des mesures du module d'Young en fonction de la température.

Après avoir décrit le principe de mesure du module d'Young par échographie ultrasonore, ce chapitre présentera l'évolution des propriétés élastiques des matériaux utilisés pour la membrane dense et le support poreux, ainsi qu'une optimisation de la formulation du matériau de la membrane dense en terme de propriétés élastiques en température et de performances à la semi-perméation à l'oxygène.

II. Module d'Young en température

Le module d'élasticité est lié à la cohésion interatomique et à la microstructure du matériau. Ils dépendent donc fortement des changements microstructuraux qui peuvent être causés par des traitements thermiques ou par des variations de pression.

Le module d'Young caractérise la rigidité du matériau. Son évolution en température peut permettre de repérer d'éventuelles gammes de températures critiques pour le tenue mécanique du matériau.

II.1. Détermination du module d'Young par échographie ultrasonore

L'échographie ultrasonore permet de déterminer le module d'Young d'un matériau en mesurant la vitesse de propagation d'une onde dans le matériau [105, 106]. Les ondes ultrasonores sont générées par un transducteur magnétostrictif, puis transmises par l'intermédiaire d'un ou plusieurs guides d'onde (Remendur®, tungstène et alumine) au matériau (Figure V-1). Le matériau est couplé au guide d'onde en alumine à l'aide d'un ciment réfractaire. Le changement d'impédance acoustique observé à chaque interface rencontrée donne lieu à une réflexion et à une transmission. L'écho A1 est caractéristique de l'interface entre le guide d'onde en alumine et l'échantillon. Après un aller et retour dans l'échantillon, le transducteur réceptionne le signal retour qui peut être visualisé, après amplification, sur l'écran d'un oscilloscope. Ce signal est formé d'une suite d'échos d'amplitudes décroissantes représentant les réflexions successives de l'onde sur les deux faces de l'échantillon. La fréquence utilisée au cours de cette étude est de 350kHz.

Cette technique est bien adaptée au suivi de l'évolution du module d'Young apparent d'une céramique en température. Le module est affecté par les changements de phase, les variations de masse volumique et l'évolution microstructurale de l'échantillon. L'analyse en mode dite "barre longue" a été utilisée pour suivre l'évolution en température du module d'Young apparent des pérovskites.

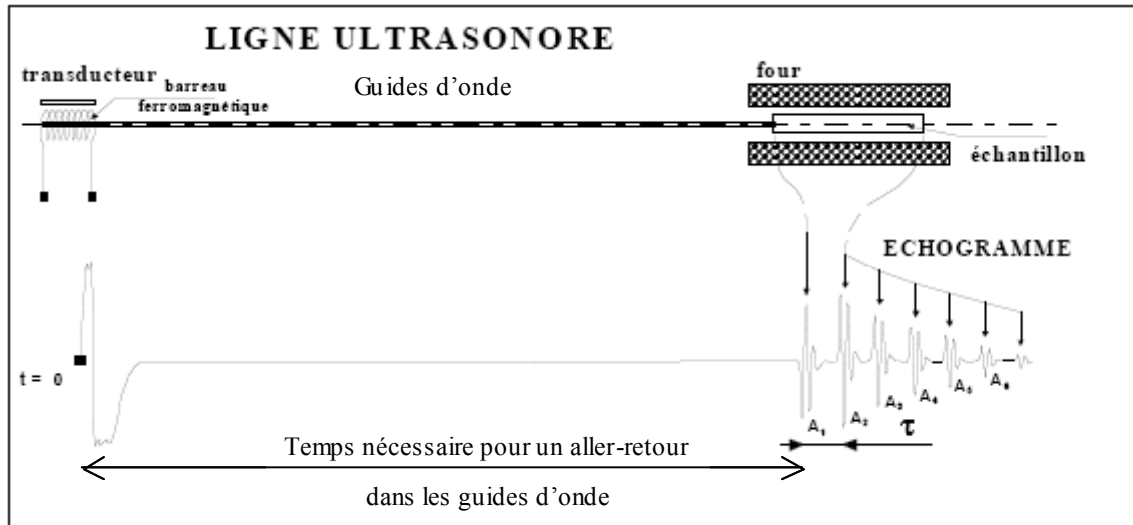


Figure V-1 : Schéma du principe du montage utilisé pour l'échographie ultrasonore à haute température.

Ce type d'analyse suppose que les dimensions latérales, d , du milieu de propagation soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore λ utilisée, typiquement $d / \lambda \leq 0,2$.

Le module d'Young, E , peut alors être directement déterminé à partir de la formule de Newton :

$$E = \rho \cdot V^2 \quad \text{Equation V-1}$$

Avec ρ la masse volumique apparente du matériau et V la vitesse de propagation des ondes longitudinales dans le matériau.

La vitesse de propagation des ondes est calculée à partir du temps de retard (τ) entre deux échos successifs du signal obtenu (Figure V-1) :

$$V = \frac{2 \cdot L}{\tau} \quad \text{Equation V-2}$$

Avec L la longueur de l'échantillon.

Dans les cas étudiés, les matériaux sont préalablement densifiés à plus de 96% de la densité théorique et les variations de masse des échantillons en fonction de la température ne sont pas prises en compte dans le calcul du module d'Young :

$$E_{(T)} = \frac{4 \rho_{(T)} L_{(T)}^2}{\tau_{(T)}^2} \quad \text{Equation V-3}$$

II.2. Comportement des pérovskites

Les propriétés élastiques de LSFG₈₂₇₃ dense, et de LSF₈₂₁ dense et poreux, ont été étudiées sur des barreaux de 3x3x40mm³, mis en forme par pressage uniaxial et frittés à 1250°C pendant 2h sous air. Ces dimensions permettent de se placer dans les conditions du mode "barre longue". Les poudres utilisées ont les mêmes caractéristiques que celles utilisées pour le coulage en bande (Cf. chapitre II, tableau II-5, p27). La taille des grains après frittage des barreaux est similaire à celle des membranes obtenues par coulage en bande. Par contre, dans le cas des échantillons denses, le taux de densification est inférieur par pressage (96% de densité contre 98% pour le coulage en bande), en raison de la présence plus importante de défauts. Le module d'Young en température est mesuré par échographie ultrasonore sous air et sous azote, avec une rampe de montée en température de 4°C/min et une rampe de descente de 2°C/min.

II.2.1. Cas LSFG₈₂₇₃

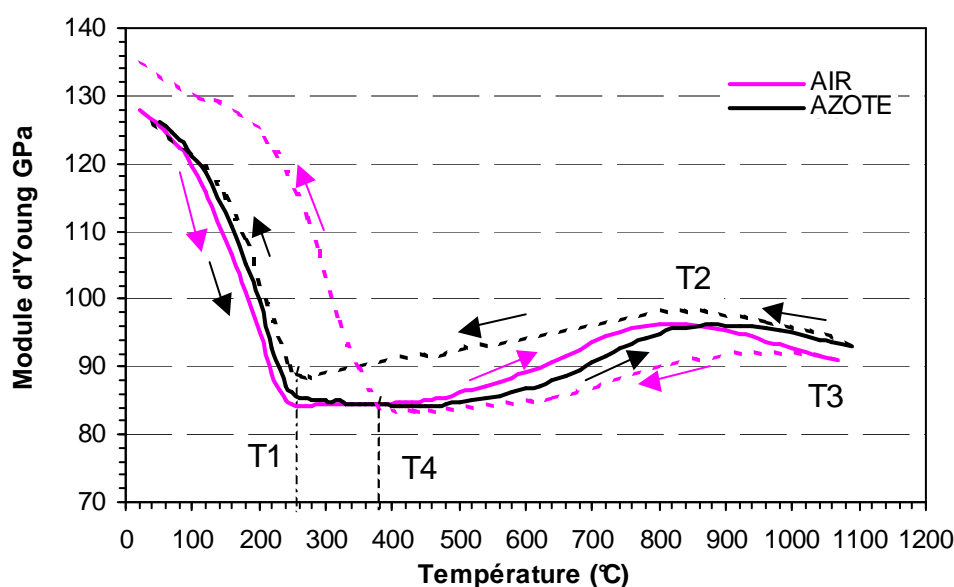


Figure V-2 : Evolution du module d'Young de LSFG₈₂₇₃ en fonction de la température et de l'atmosphère.

Trois stades sont observés sur la gamme de température étudiée (T_{amb} -1100°C) :

- De la température ambiante à T1 (260°C), une chute du module d'Young de 33% est observée pour les deux atmosphères,

- De T1 à T2 (860°C sous air et 800°C sous azote), le module d'élasticité augmente de 13%,
- Pour des températures supérieures à T2, le module d'Young décroît de nouveau de 3% sous air et de 5,6% sous azote.

De la température ambiante à la température T1, le matériau présente une structure monoclinique, groupe d'espace P2/c (Cf. chapitre III, §III.2, p47). La chute du module d'Young sur cette plage de température peut être attribuée à une variation des constantes d'élasticité (C_{ij}) de cette phase. Cependant, aucune information n'est disponible dans la littérature pour confirmer cette hypothèse. Par contre, de nombreux auteurs ont montré l'influence de la distorsion de la maille pérovskite et plus particulièrement des octaèdres BO_6 sur le module d'Young [107, 108].

Le groupe d'espace influence fortement la distorsion de la maille cristalline et plus particulièrement le tilt des octaèdres ($a^+b^-c^-$ pour une phase orthorhombique et $a^+b^-c^-$ pour la phase monoclinique selon la notation de Glazer [109]). LSF_{821} est indexé sur une structure orthorhombique. L'introduction de Ga^{3+} dans la structure pérovskite induit une distorsion de la maille, qui devient monoclinique, et les deux matériaux (non dopé et dopé) présentent alors des distorsions des octaèdres différentes. De plus, le dopage au gallium a une incidence directe sur les déformations des octaèdres BO_6 en raison des longueurs différentes des liaisons Ga-O et Fe-O.

Les diffractions des rayons X en température présentées au chapitre III ont permis de calculer les coefficients de dilatation des paramètres de maille de la phase monoclinique de LSFG_{8273} (Tableau V-1).

Paramètre de maille	CET ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) (20-200°C)	
	Air	Azote
a	$14,1 \times 10^{-6}$	$15,0 \times 10^{-6}$
b	$13,1 \times 10^{-6}$	$12,5 \times 10^{-6}$
c	$7,0 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-6}$

Tableau V-1 : Coefficients de dilatation des paramètres de maille a, b et c de la phase monoclinique (20-200°C) de LSFG_{8273} .

De la température ambiante à T1, une anisotropie importante apparaît dans l'évolution en température des paramètres de maille de la phase monoclinique. Les paramètres a et b se dilatent deux fois plus que le paramètre c, ce qui implique une augmentation des distances interatomiques pour les liaisons Fe1-O2 et Fe1-O3 (Figure V-3) plus importante que pour la liaison Fe1-O1, et donc une augmentation de la distorsion des octaèdres entre la température ambiante et T1. L'augmentation de la distorsion induit une diminution de la rigidité des liaisons Fe1-O2 et Fe1-O3 qui pourrait expliquer la chute brutale du module d'Young.

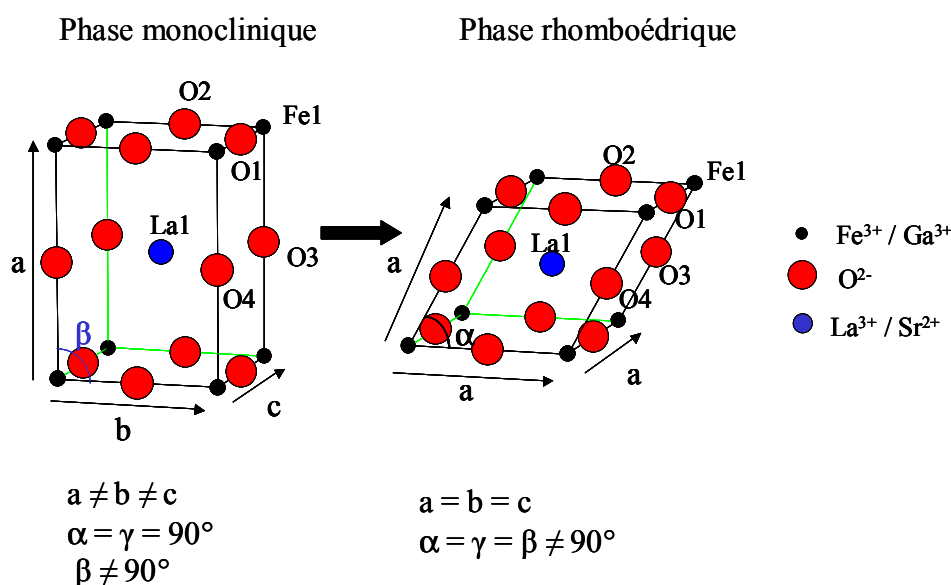


Figure V-3 : Vue schématique de la transition de phase de LSFG₈₂₇₃.

A la température T1 (260°C), correspondant au minimum du module d'Young, la transition de phase monoclinique / rhomboédrique, observée par DRX, se traduit par une augmentation de la rigidité du matériau et du module d'Young au delà de la température T1 (Figure V-3). L'augmentation de la rigidité du matériau est probablement due à la diminution de la distorsion des octaèdres FeO₆, étant donné que toutes les liaisons Fe-O sont identiques dans une structure rhomboédrique (Figure V-3).

Enfin, pour des températures supérieures à T2, la faible chute du module d'Young correspond à une perte de masse (Cf. chapitre III, Figure III-3, p43). La perte d'oxygène à haute température provoque une diminution de la masse volumique du matériau, mais également une augmentation de la longueur des liaisons B-O comme la compensation de charges se fait par réduction du Fe⁴⁺ (0,58Å) en Fe³⁺ (0,64 Å , High Spin) (Cf. Equation V-3) [71]. Sous azote, la perte en oxygène est plus importante que sous air, ainsi que la

diminution du module d'Young. Ceci confirme que c'est bien le départ d'oxygène qui influence l'évolution du module d'élasticité à haute température.

Ce comportement est réversible au cours de la phase de refroidissement (Figure V-2). Sous azote, la transition de phase d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie monoclinique se produit à une température supérieure ($T_4=380^\circ\text{C}$) qu'à la montée ($T_1=260^\circ\text{C}$), comme cela est observé sur les DRX en température. Les analyses DRX et les dilatométries ont montré qu'à température ambiante, le volume de la maille cristalline après un traitement thermique sous azote est supérieur à celui de la maille initiale (Cf. Chapitre III, Tableau III-1, p49). Cette augmentation de volume provoque une diminution de la masse volumique et devrait provoquer la diminution du module E d'après l'Equation V-1. Cependant, l'augmentation du module d'Young de 5,5% après un traitement thermique sous azote par rapport au module d'Young initial peut être corrélée à la diminution de la distorsion de la maille monoclinique après un traitement sous azote par rapport à la maille initiale. En effet, après un traitement thermique sous azote, les analyses DRX en température ont montré une augmentation des paramètres de maille mais également une diminution de l'angle de distorsion β qui passe de $90,1^\circ$ à $90,01^\circ$ (Cf. Chapitre III, Tableau III-1, p49). Cette diminution de la distorsion de la maille pourrait être à l'origine de l'augmentation du module d'Young.

II.2.2. Cas LSF_{821}

II.2.2.a Matériau dense

Les mêmes analyses ont été réalisées sur le matériau choisi pour le support poreux (LSF_{821}) et une évolution similaire du module d'Young apparent est observée (Figure V-4).

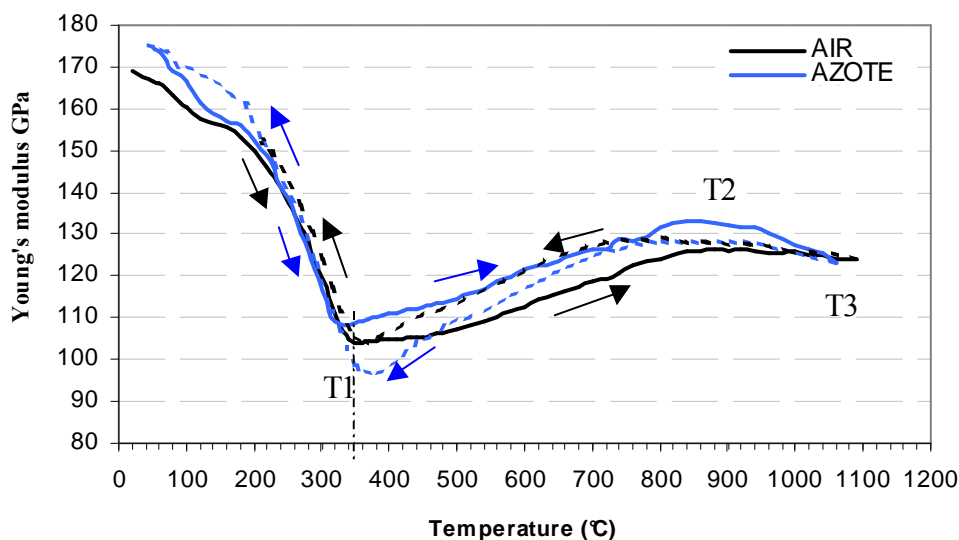


Figure V-4 : Evolution du module d'Young de LSF_{821} en fonction de la température sous air et sous azote.

Une chute de 38% du module d'Young est observée entre la température ambiante et la température T1 (340°C) sous les deux atmosphères. Puis le module d'Young augmente de nouveau de 19% sous air et de 23% sous azote jusqu'à T2 (800°C). Pour des températures supérieures à T2, le module d'élasticité décroît de nouveau de 3% sous air et de 8% sous azote.

La chute brutale du module d'Young à basse température peut être liée à l'anisotropie de dilatation des paramètres de maille de la phase orthorhombique mise en évidence par Fossdal et al. [72] pour des matériaux de type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x \leq 0,3$). La valeur minimale du module d'Young est atteinte à la température de transition de phase orthorhombique - rhomboédrique observée par dilatométrie (Cf. Chapitre III, §III.2, p47). L'augmentation du module entre T1 et T2 est liée à l'augmentation de la rigidité du matériau due à la phase rhomboédrique. Enfin, la chute du module pour des températures supérieures à T2 est liée au départ d'oxygène de la structure. L'évolution du module d'Young est totalement réversible sous air et sous azote.

De plus, à température ambiante, LSF_{821} est environ 25% plus rigide que LSFG_{8273} . Cette différence est probablement due à la substitution du fer par du gallium. D'une part, la liaison Fe-O est plus forte que la liaison Ga-O. D'autre part, l'introduction de gallium dans la structure induit une distorsion de la maille puisque LSF_{821} et LSFG_{8273} peuvent être

respectivement indexés sur des symétries orthorhombique et monoclinique, ce qui crée des distorsions locales du réseau et induit une diminution de la rigidité du matériau.

La diminution du module d'Young est de 38% pour LSF_{821} alors qu'elle n'est que de 33% pour LSFG_{8273} . Cette différence peut être liée au type de distorsions présentes dans les deux matériaux. En effet, Ma et al [107] ont montré que le type de distorsions dans LaCaMnO_3 influençait fortement l'amplitude de la chute du module d'Young.

II.2.2.b Influence de la porosité

L'influence de la porosité sur le module d'Young du matériau LSF_{821} a été évaluée car, rappelons qu'il est utilisé comme support poreux et doit donc assurer la cohésion mécanique du réacteur (Figure V-5).

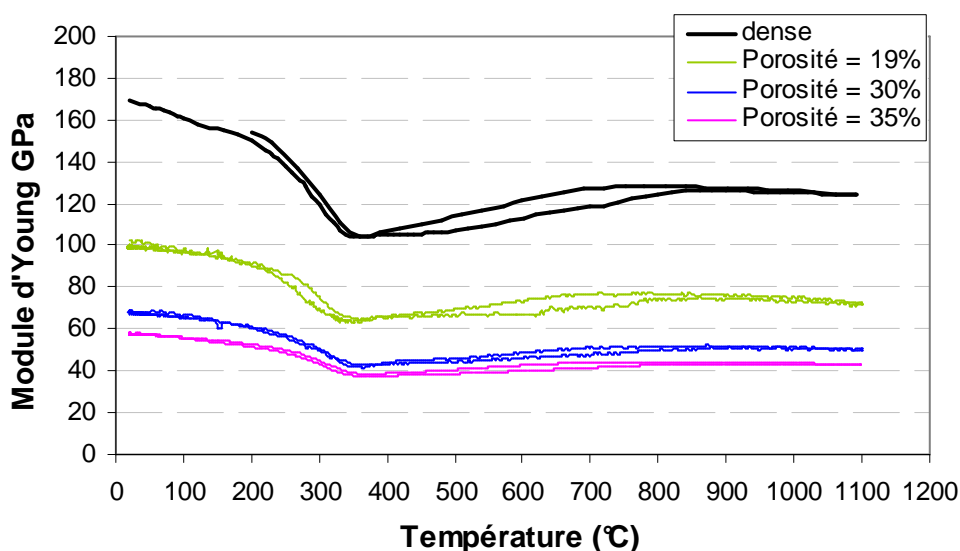


Figure V-5 : Evolution du module d'Young sous air de LSF_{821} en fonction de la température et pour plusieurs taux de porosité.

L'introduction de porosité diminue le module d'Young du matériau, cependant l'évolution du module d'élasticité avec la température n'est pas influencé par le taux de porosité. La chute du module d'Young entre la température ambiante et 340°C est de l'ordre de 37% quel que soit le taux de porosité.

L'évolution du module d'Young en fonction de la porosité suit une loi de Spriggs [110] (Figure V-6).

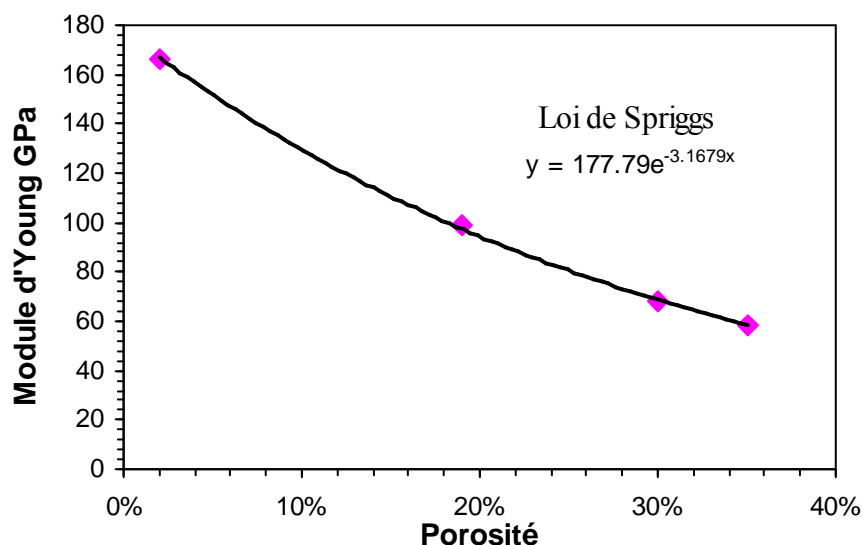


Figure V-6 : Evolution du module d'Young en fonction de la porosité, à température ambiante.

L'introduction de porosité ne permet pas d'atténuer la chute du module d'Young à basse température (en relatif). Cependant, les matériaux poreux étant moins rigides qu'un matériau dense, ils peuvent mieux accommoder les contraintes.

II.2.3. Conclusions

L'augmentation importante et brutale de la rigidité à basse température des pérovskites utilisées comme membrane et support peut entraîner une fissuration du matériau. La forte évolution du module d'Young à basse température de ces pérovskites peut être néfaste, lors du refroidissement pendant l'étape de frittage ou au cours d'une phase d'arrêt en cours de fonctionnement.

Afin de limiter l'effet lié à la transition de phase, il serait judicieux de choisir un matériau ne présentant pas de transition de phase avec une structure rhomboédrique à température ambiante. De nombreuses études ont montré que la structure cristalline des pérovskites est fortement dépendante de la nature et du taux de dopant introduits. Une diminution du taux de fer sur le site B et une augmentation du taux de strontium sur le site A permettent de diminuer la température de transition de phase [25, 26, 72]. Ainsi, en modifiant le taux de dopants sur les sites A et B, il est possible d'obtenir un matériau présentant une structure rhomboédrique à température ambiante. Il a été choisi d'augmenter le taux de strontium sans modifier le taux de gallium et d'étudier LSFG₇₃₇₃. Ce matériau est également stable sous gradient de pression partielle d'oxygène et peut donc convenir en tant

que membrane pour une application CMR [34, 35]. Une étude du comportement thermo-mécanique en température de ce matériau est présentée au paragraphe suivant.

III. Etude de LSFG₇₃₇₃

Pour cette étude, LSFG₇₃₇₃ a été synthétisé par la méthode de complexation par l'acide citrique de précurseurs nitrates présentée au chapitre II.

III.1. Comportement thermo-mécanique

Dans un premier temps, le comportement dilatométrique de LSFG₇₃₇₃ est étudié. Les dérivées premières des dilatations linéaires de LSFG₇₃₇₃ sous air et sous azote (Figure V-7) ne révèlent pas de transition de phase à basse température comme dans le cas de LSFG₈₂₇₃. De plus, les coefficients de dilatations sous air et sous azote sont assez proches (différence de $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pour $T > T^*$), donc ce matériau est supposé être stable sous un gradient de pression partielle d'oxygène (Tableau V-2).

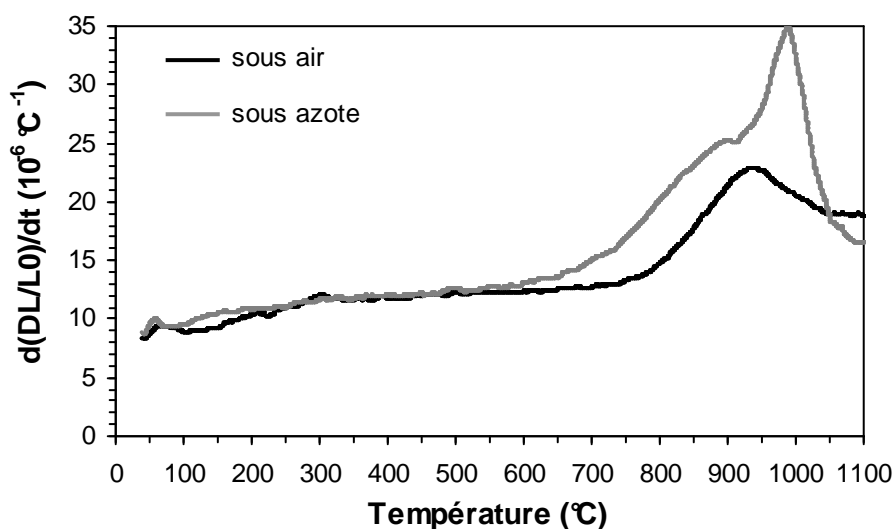


Figure V-7 : Dérivée de la dilatation linéaire de LSFG₇₃₇₃ en fonction de la température pour deux atmosphères.

	CET ($10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) 20-1100 $^{\circ}\text{C}$	
	T<T*	T>T*
	100-600 $^{\circ}\text{C}$	870-1050 $^{\circ}\text{C}$
Sous air	11,0	17,5
Sous azote	11,0	22,0

Tableau V-2 : Coefficients de dilatation de LSFG₇₃₇₃ sous air et sous azote.

Dans un deuxième temps, l'évolution du module d'Young de ce matériau a également été évalué sous air, en fonction de la température (Figure V-8).

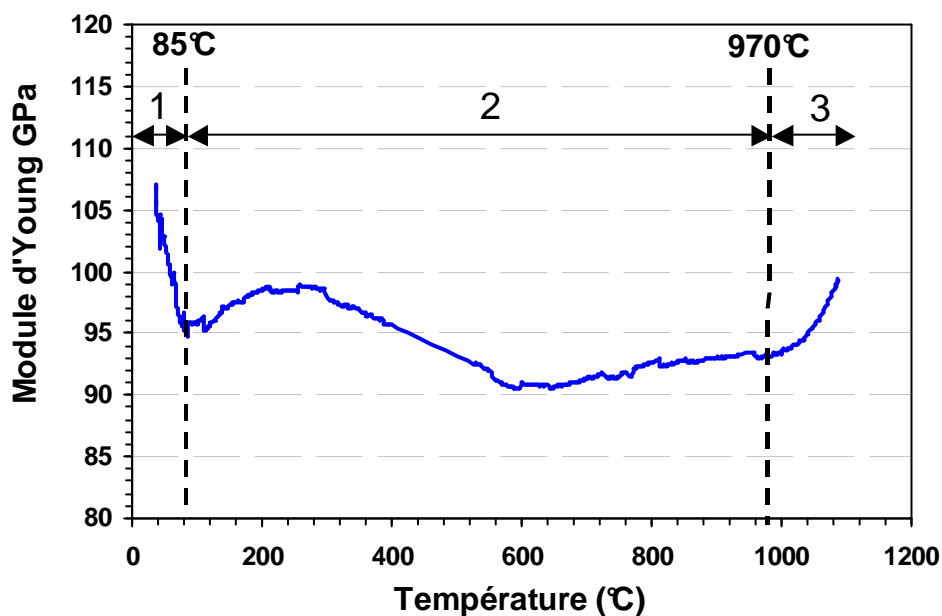


Figure V-8 : Evolution du module d'Young de LSFG7373 en fonction de la température.

Le module d'Young du matériau LSFG₇₃₇₃ est de 106 GPa à température ambiante. Cette valeur est plus faible que celle de LSFG₈₂₇₃ (126GPa), ce qui indique que LSFG₇₃₇₃ est moins rigide. Comme dans les cas précédents, le module d'Young atteint un minimum (à 85 $^{\circ}\text{C}$), indiquant une transition de phase (zone 1). Cependant, la chute du module n'est que de 12% alors qu'elle était supérieure à 30% dans les cas de LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁. Les analyses DRX (affinement Rietveld) ont mis en évidence que LSFG₇₃₇₃ était constitué d'un mélange d'une structure monoclinique et d'une structure rhomboédrique à température ambiante, en accord avec la littérature [72]. Après 85 $^{\circ}\text{C}$, le matériau devient entièrement rhomboédrique (zone 2). La plus faible proportion de la phase à structure monoclinique dans LSFG₇₃₇₃ par rapport à LSFG₈₂₇₃ peut expliquer cette chute plus réduite du module d'Young.

Dans le cas des matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, une augmentation du taux de strontium provoque une diminution de la température de transition de phase. A titre d'exemple, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$ présente une structure rhomboédrique à température ambiante mais également une transition de phase d'une symétrie rhomboédrique à cubique à 850°C [72]. Dans le cas de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$, la même transition de phase rhomboédrique - cubique est observée, mais à plus haute température ($T=950^\circ\text{C}$). La température de transition de phase dépend donc fortement du taux de dopant dans la structure. Une augmentation du module d'Young de 10% est observée pour LSFG_{7373} à des températures supérieures à 970°C (zone 3), ce qui pourrait résulter d'une transition de phase rhomboédrique-cubique. Comme dans le cas du passage d'une symétrie monoclinique à une symétrie rhomboédrique, il est possible que la diminution de la distorsion de la maille pérovskite lors du passage à une structure cubique augmente le module d'Young. Cette augmentation de la rigidité peut être critique en cours de fonctionnement. Cependant, si dans les conditions opératoires, la température n'excède pas 950°C, et reste donc inférieure à la température de transition de phase, les amplitudes des variations du module d'Young sont plus faibles que dans les cas de LSF_{821} et LSFG_{8273} . LSFG_{7373} semble donc être aussi un bon candidat pour la membrane dense. Nous avons donc élaboré et caractérisé des systèmes asymétriques avec LSFG_{7373} en tant que membrane dense.

III.2. Elaboration et caractérisation de systèmes asymétriques

Des essais de co-frittage d'un support poreux avec LSFG_{7373} , en tant que membrane dense, ont été réalisés. Le choix du matériau du support poreux s'est fait après analyse des coefficients de dilatation à basse et haute température des matériaux LSF_{731} et LSF_{821} (Tableau V-3). LSF_{731} a été synthétisé par la même méthode que les deux autres matériaux. Le protocole opératoire pour la mesure des coefficients de dilatation a été présenté au Chapitre III, §III.1, p46.

	$\alpha_{\text{air}} (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$		$\alpha_{\text{N}_2} (10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	
	$T < T^*$	$T > T^*$	$T < T^*$	$T > T^*$
LSF_{731}	13,45	19,87	13,70	22,38
LSF_{821}	13,16	16,22	13,13	21,50
LSFG_{7373}	11,0	17,50	11,00	22,0

Tableau V-3 : Coefficients de dilatation de LSF_{731} , LSF_{821} et LSFG_{7373} en fonction de la température sous air et sous azote (T^* : température à partir de laquelle l'expansion chimique est observée).

L'augmentation du taux de strontium dans les matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ favorise une augmentation de la dilatation à haute température. Les coefficients de dilatation sont proches pour LSFG_{7373} et LSF_{821} , et des essais de co-frittage ont donc été réalisés avec ces deux matériaux. L'élaboration de membranes supportées par co-frittage est présentée au chapitre III. Les deux matériaux sont co-frittés à 1250°C pendant 2h sous air, ce qui a permis d'obtenir un bicouche plan. Comme dans le cas de LSFG_{8273} , un ralentissement du frittage est observé pour LSFG_{7373} en raison de la formation de La_2O_3 .

Les micrographies de la membrane supportée $\text{LSFG}_{7373}/\text{LSF}_{821}$ sont présentées sur la Figure V-9. La porosité est de l'ordre de 34% en volume dans le support poreux. L'interface ne présente pas de délamination et la couche LSFG_{7373} est parfaitement densifiée.

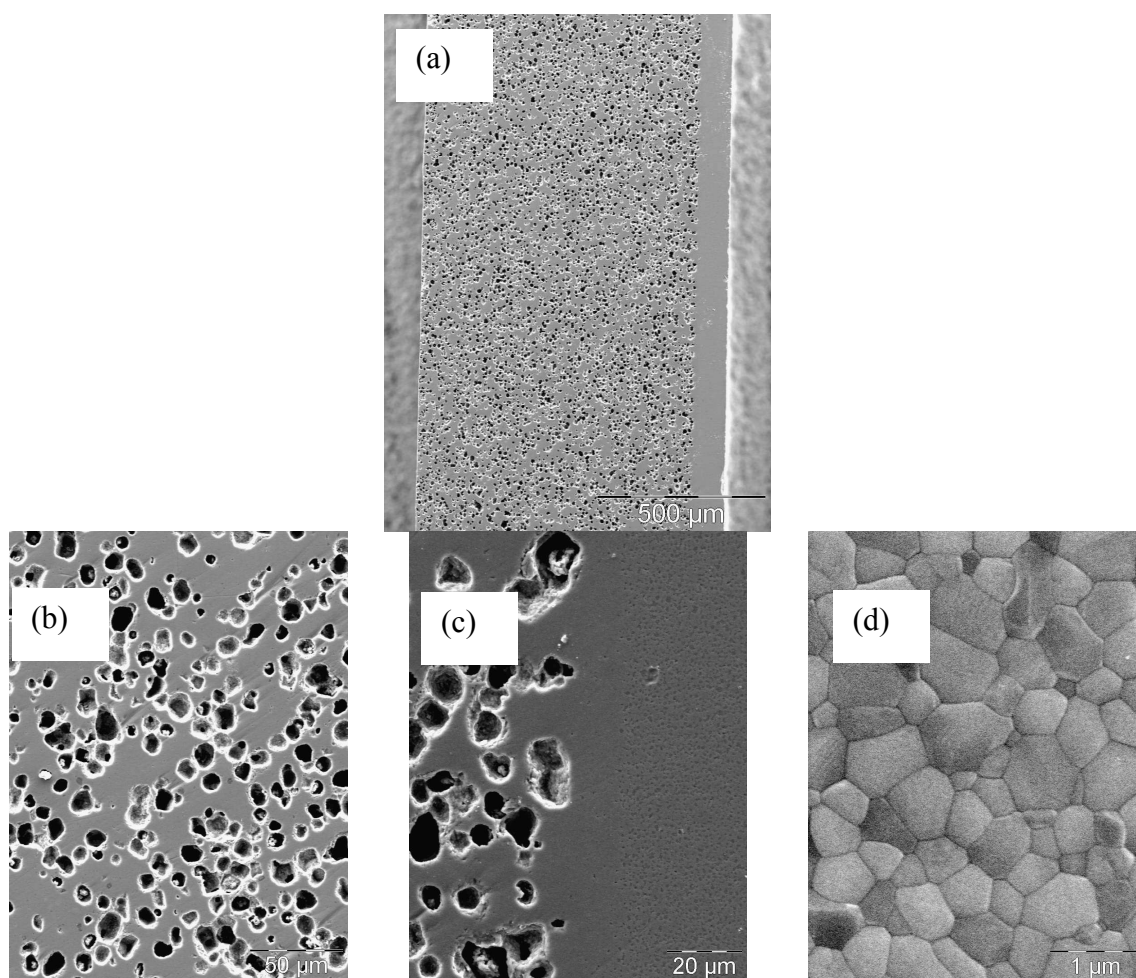


Figure V-9 : Micrographies d'un bicouche LSFG_{7373} dense/ LSF_{821} poreux fritté à $1250^\circ\text{C}/2\text{h}$ sous air (a) la membrane supportée, (b) le support poreux, (c) l'interface dense/poreux, (d) la membrane dense.

Les mesures de flux ont été réalisées sur des membranes supportées et auto-supportées de LSFG_{7373} (Figure V-10). Les flux sont plus élevés pour une membrane supportée que

pour une membrane auto-soutenue, surtout pour des températures inférieures à 900°C (Figure V-10.a). A 800°C, le flux d'une membrane soutenue est 3 fois supérieur à celui d'une membrane auto-soutenue alors qu'il est 1,8 fois supérieur pour des températures supérieures à 900°C. Par contre, les énergies d'activation sont similaires à haute et basse température, pour les deux réacteurs. L'évolution du flux spécifique ($j_{O_2} \cdot L$) pour les deux réacteurs (Figure V-10.b) indique que la loi de Wagner n'est pas vérifiée en faisant varier l'épaisseur des membranes. En effet, les flux spécifiques d'oxygène sont supérieurs pour les membranes auto-soutenues, surtout à haute température (> 900°C). Ceci suppose que les échanges de surface sont les mécanismes limitant le flux d'oxygène.

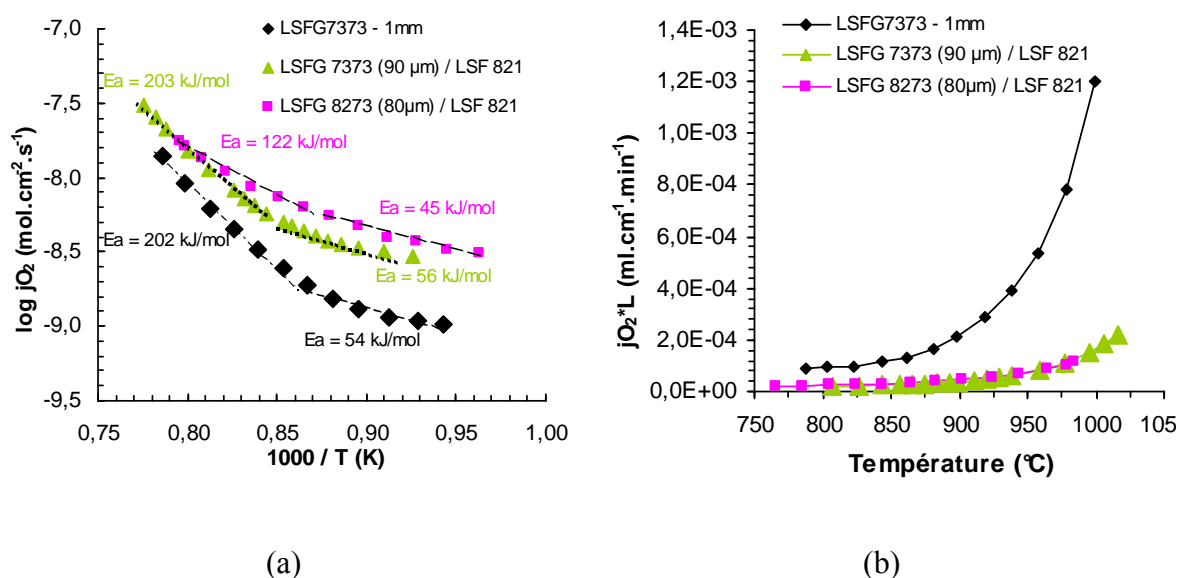


Figure V-10 : (a) Tracés d'Arrhenius et (b) flux spécifiques de la membrane soutenue LSFG₇₃₇₃/LSF₈₂₁ et de la membrane auto-soutenue LSFG₇₃₇₃

La présence du support semble influencer le flux d'oxygène surtout à basse température. Comme dans le cas LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ les flux semblent être limités par les échanges de surface. LSF₈₂₁ présente un coefficient d'échange de surface supérieur à celui de LSFG₈₂₇₃, ce qui a permis de diminuer l'énergie d'activation à haute température ($T > 870^\circ\text{C}$) entre une membrane soutenue (122kJ/mol) et une membrane autosoutenue (170kJ/mol). Dans le cas de LSFG₇₃₇₃/LSF₈₂₁ les énergies d'activation ne sont pas modifiées par la présence du support poreux, ce qui suggère les mêmes mécanismes limitants pour les deux réacteurs. Il est alors possible que ce soient les échanges de surface côté réducteur le mécanisme limitant. Cependant, des expériences complémentaires sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

IV. Conclusions

Ce chapitre a présenté l'influence du changement de phase des matériaux LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁ sur leurs propriétés élastiques. Il est apparu que le module d'Young des deux matériaux augmentait fortement entre 400°C et la température ambiante au cours du refroidissement, ce qui peut entraîner une fissuration du matériau pendant la phase de refroidissement au cours d'un frittage ou au cours d'une phase d'arrêt du réacteur.

Une augmentation du taux de strontium dans la structure (LSFG₇₃₇₃) permet de diminuer la température de transition de phase ainsi que le module d'Young et l'amplitude de variation du module d'Young sur la gamme de température d'utilisation des matériaux. Cependant, il semble qu'une transition de phase d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie cubique se produise à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$). Cette transition de phase se traduit par une augmentation de la rigidité du matériau, ce qui peut induire des contraintes dans le matériau. Une augmentation du taux de strontium dans la structure (LSFG₆₄₇₃) permettrait d'obtenir un matériau avec une structure rhomboédrique à température ambiante, mais diminuerait la température de transition de phase rhomboédrique-cubique, ce qui la positionnerait dans la gamme de température proche des conditions industrielles.

Malgré deux transitions de phase dans la gamme de température d'utilisation des matériaux, LSFG₇₃₇₃ semble être un bon candidat pour l'application CMR. En effet, la transition de phase à basse température provoque une chute du module d'Young de 12% alors que pour LSFG₈₂₇₃ elle était de 33%, et la transition de phase rhomboédrique-cubique se produit à 970°C. Donc en limitant la température maximale d'utilisation à 950°C, LSFG₇₃₇₃ présente une meilleure stabilité mécanique que LSFG₈₂₇₃ et accommode mieux les contraintes. Des essais de co-frittage ont permis de mettre en évidence que LSF₈₂₁ est un bon candidat pour le support poreux. Les tests de semi-perméation à l'oxygène sur des membranes supportées montrent la même influence du support poreux sur la dissociation de l'oxygène que dans le cas de LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁.

Conclusion générale

Ce travail de recherche a consisté à élaborer des Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR) à gradients de composition et de microstructure. Cette étude s'est inscrite dans le cadre d'une collaboration entre la société Air Liquide et le laboratoire de Science des Procédés et Traitements de Surface. L'objectif principal de cette thèse était d'élaborer des réacteurs planaires multicouches constitués d'un support poreux et d'une membrane dense fine par co-frittage. Le matériau de la membrane dense a été sélectionné à partir d'études réalisées par Air Liquide et le choix s'est porté sur $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. Cette formulation permet d'atteindre des stabilités chimiques et dimensionnelles satisfaisantes du réacteur sous conditions opératoires. L'inconvénient majeur est le coût élevé du gallium qui rend prohibitif la fabrication d'un réacteur auto-supporté (membrane dense épaisse). L'architecture multicouche proposée dans ce manuscrit présente un double intérêt :

- d'une part, elle permet de diminuer les coûts des matières premières avec la diminution de l'épaisseur de la couche dense qui est supportée par une couche poreuse sans gallium,
- d'autre part, elle permet d'améliorer les performances du réacteur en terme de semi-perméation à l'oxygène, en raison de la diminution de l'épaisseur de la couche dense et de la présence d'un support actif pour la dissociation de l'oxygène.

Le matériau de support poreux a donc été sélectionné en fonction de ses compatibilités chimique et thermomécanique avec le matériau de la membrane dense et de son coût. Le développement d'une telle membrane supportée a reposé sur l'étude des points suivants : synthèse des poudres et mise en forme des matériaux conducteurs mixtes, élaboration de membranes supportées planes, performances des réacteurs élaborés et enfin, comportement thermo-mécanique des matériaux envisagés.

Le matériau $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ pour la membrane dense a été synthétisé par spray pyrolyse par Pharmacie Centrale de France. Les matériaux pour le support ont été synthétisés par une méthode de complexation par l'acide citrique de précurseurs nitrates. Ce mode de synthèse a été choisi car il permet d'obtenir des poudres de grande pureté et de

caractéristiques physiques similaires à celles du matériau de la membrane dense. Les caractéristiques physiques des poudres ont ensuite été adaptées (calcinations, broyages) au procédé de mise en forme par coulage en bande. Au final, les poudres commerciales et synthétisées présentent les caractéristiques requises en termes de composition chimique, de structure cristalline, de morphologie et de granulométrie.

Un des principaux objectifs de cette étude était d'élaborer, par co-frittage, un système bicouche constitué d'une couche poreuse épaisse perméable aux gaz et d'une couche dense de faible épaisseur semi-perméable à l'oxygène. Les réacteurs bicouches ont été élaborés par coulage en bande, thermocompression, déliantage et frittage. Ce procédé a permis d'obtenir des matériaux d'une densité relative supérieure à 95% pour la membrane dense. La couche poreuse a été obtenue par introduction d'un agent porogène (amidon de maïs ou fécule de pomme de terre), ce qui permet d'obtenir des pores de taille contrôlée dans un matériau parfaitement consolidé et ainsi d'assurer la tenue mécanique du réacteur catalytique membranaire. L'objectif était alors de déterminer la nature et la composition chimique du support en vue du co-frittage. Pour optimiser la compatibilité chimique entre les couches et limiter les contraintes, il a été choisi d'élaborer un réacteur constitué uniquement de matériaux pérovskites. Les matériaux de formulation $\text{La}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) ont été sélectionnés pour leurs compositions proches du matériau de la membrane dense. Leur formulation sans Gallium permet de réduire les coûts, en accord avec le cahier des charges. Ces matériaux présentent des comportements dilatométriques proches de celui du matériau de membrane dense, ce qui est favorable à la limitation des contraintes lors du refroidissement du frittage et en cours de fonctionnement. Le co-frittage suppose des cinétiques de frittage et des retraits similaires des deux matériaux. Ces paramètres ont été contrôlés par la surface spécifique et la densité en cru des matériaux. LCF_{821} a été éliminé en raison de l'apparition d'une phase liquide au cours du frittage induisant une résorption de la porosité. Les bicouches $\text{LSFG}_{8273}/\text{LBF}_{821}$ réalisés présentent une déformation. Le choix du matériau de support s'est donc porté sur LSF_{821} . Des membranes supportées planes ont ainsi pu être obtenues par co-frittage naturel des matériaux LSFG_{8273} et LSF_{821} . Aucune interaction entre les deux couches n'a été observée.

Les performances des réacteurs ont été évaluées par le flux de perméation de l'oxygène à travers la membrane dense sous un gradient air/argon entre 750°C et 1000°C. Les performances des membranes supportées élaborées sont 3 à 5 fois supérieures à celles d'une

membrane auto-soutenue de mme paisseur ($jO_2 = 0,0034 \text{ Nm}^3/\text{h/m}^2$ pour une membrane auto-soutenue et $jO_2 = 0,0163 \text{ Nm}^3/\text{h/m}^2$ pour une membrane soutenue à 950°C). Le flux est principalement contrl par les chenges de surface sur toute la gamme de temprature. L'amlioration des performances des membranes soutenues $\text{LSFG}_{8273}/\text{LSF}_{821}$ peut tre attribue la dlocalisation de la dissociation de l'oxygne dans le support poreux, puisque LSF_{821} prsente un meilleur coefficient d'change de surface que LSFG_{8273} . Le taux de porositt du support influence peu les performances du racteur et une augmentation de la porositt du support ne permet pas d'amliorer les flux mais diminue fortement la rsistance mcanique du systme multicouche. Une porositt de l'ordre de 30%-35%, introduite par de l'amidon de maïs, suffit assurer une tenue mcanique satisfaisante de l'ensemble sans limiter les performances des racteurs labors.

L'ajout d'une couche catalytique a permis d'amliorer les performances du racteur. Des tricouches parfaitement plans $\text{LSFN}_{8273}/\text{LSFG}_{8273}/\text{LSF}_{821}$, avec LSFN_{8273} comme couche catalytique poreuse ($e \leq 30 \mu\text{m}$), ont t labors par co-frittage. Ceci dmontre la possibilit d'laborer en une seule tape le systme multicouche complet. Les performances du racteur ont pu tre multiplies par 6,5 par rapport un racteur bicouche et par 20 par rapport une membrane auto-soutenue à 950°C . Le catalyseur permet d'amliorer les chenges de surface sur la face soumise aux conditions rductrices. Dans cette configuration, l'augmentation des nergies d'activation observe suggre un changement du mcanisme limitant. Nous supposons alors que les chenges de surface sur la face soumise des conditions oxydantes deviennent le mcanisme limitant. Dans cette optique, la modification de la surface du support poreux par l'introduction d'un catalyseur de dissociation de l'oxygne (de type $\text{LaSrCoO}_{3-\delta}$) devrait permettre d'amliorer les performances de la membrane.

Une transition de phase d'une symtrie monoclinique une symtrie rhomboedrique a t observee dans le cas de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ à 260°C . Une transition de phase similaire (orthorhombique – rhomboedrique) a t observee dans le cas de LSF_{821} à 320°C . L'influence de ces transitions de phase sur leurs proprits lastiques a t evaluee par le suivi du module d'Young des matriaux par echographie ultrasonore de la temprature ambiante jusqu'à 1100°C . La rigiditt augmente fortement ($>35\%$) entre 400°C et la temprature ambiante pour les matriaux LSFG_{8273} et LSF_{821} au cours du refroidissement, ce qui peut entraîner une fissuration des matriaux pendant la phase de refroidissement du

frittage ou d'une phase d'arrêt du réacteur. Une augmentation du taux de strontium dans la structure (LSFG₇₃₇₃) a permis : i) de diminuer la température de transition de phase monoclinique-rhomboédrique à 80°C, ii) de diminuer la rigidité du matériau et, iii) de diminuer les variations du module d'Young sur la gamme de température d'utilisation. Cependant, il semble qu'une transition de phase d'une symétrie rhomboédrique à une symétrie cubique se produise à haute température ($T > 970^\circ\text{C}$), conduisant à une légère augmentation de rigidité. En limitant la température d'utilisation à 950°C, LSFG₇₃₇₃ présente une meilleure stabilité mécanique que LSFG₈₂₇₃. Une augmentation plus importante du taux de strontium (LSFG₆₄₇₃) permet d'aboutir à une structure rhomboédrique à basse température, mais conduit à une transition de phase rhomboédrique – cubique entre 870°C et 930°C, induisant une augmentation de la rigidité néfaste dans la gamme de température d'utilisation industrielle.

LSFG₇₃₇₃ semble donc être un candidat potentiel pour l'application CMR et nous avons montré qu'il était possible de réaliser des bicouches plans en co-frittant LSFG₇₃₇₃ et LSF₈₂₁.

Il a donc été démontré l'intérêt économique et technologique des systèmes multicouches tels LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ et LSFN₈₂₇₃/LSFG₈₂₇₃/LSF₈₂₁ pour l'application CMR. Les performances du réacteur ont pu être largement améliorées par la présence du support poreux et de la couche catalytique. Cependant, avec un catalyseur sur la face soumise aux conditions réductrices, le flux devient limité par les échanges de surface sur le côté oxydant. Une amélioration des flux devrait être possible par l'ajout d'un catalyseur de dissociation de l'oxygène dans le support poreux. De plus, les matériaux sélectionnés, LSFG₈₂₇₃ et LSF₈₂₁ subissent diverses transitions de phase de la température ambiante jusqu'à 1000°C, ce qui peut provoquer des contraintes internes, voire une fissuration du matériau. A ce titre, LSFG₇₃₇₃ semble être un meilleur compromis entre stabilités chimique, structurale et performances que LSFG₈₂₇₃.

Références

- [1]. C. Naccache, Génie des Procédés : Catalyse hétérogène dans les procédés industriels (J 1255), Techniques de l'Ingénieur, Paris, 2005.
- [2]. Le GTL : perspectives de développement, IFP Panorama 2006, 11/2005.
- [3]. Pleins gaz pour les carburants synthétiques, L'usine nouvelle, 11/2001.
- [4]. J. H. Lunsford, Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, Catalysis Today 63 (2000) 165-174.
- [5]. T. Reddy Keshav and S. Basu, Gas-to-liquid technologies: India's perspective, Fuel Processing Technology 88 (2007) 493-500.
- [6]. P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek and D. M. Taylor, Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, Solid State Ionics 134 (2000) 21-33.
- [7]. D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp and R. L. Dickenson, Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, Fuel Processing Technology 71 (2001) 139-148.
- [8]. J. R. Rostrup-Nielsen, Syngas in perspective, Catalysis Today 71 (2002) 243-247.
- [9]. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides, Materials Research Bulletin 23 (1988) 51-58.
- [10]. Programme européen Ceram-Gas (G1RD-CT1999-00023), Development of Energy efficient and Innovative Ceramic Membrane Technology for Syngas Production, 2000-2003.
- [11]. R. Mackay and A. F. Sammells, Ceramic membrane for catalytic membrane reactors with high ionic conductivities and low expansion properties, Brevet WO 01/10775 A1, 02/15/2001.
- [12]. R. Mackay, M. Schwartz and A. F. Sammells, Materials and methods for the separation of oxygen from air, US Patent 6,592,782, 07/15/2003.
- [13]. M. Schwartz, J. H. White and A. F. Sammells, Solid state oxygen anion and electron mediating membrane and catalytic membrane reactor containing them, US Patent, 6,033,632, 03/07/2000.
- [14]. J. D. Sirman and J. C. Chen, Ceramic membrane structure and oxygen separation method, US Patent 6,514,314, 02/04/2003.

-
- [15]. Programme Briceram, Air Liquide / ADEME, Développement de réacteurs catalytiques membranaires pour le reformage économe du gaz naturel en gaz de synthèse, pour la production de carburants propres, 2003-2005.
 - [16]. G. Etchegoyen, Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, Thèse de doctorat, 2005, Université de Limoges.
 - [17]. A. S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology, *Materials Research Innovations* 4 (2000) 3-26.
 - [18]. C. Li, K. C. K. Soh and P. Wu, Formability of ABO_3 perovskites, *Journal of Alloys and Compounds* 372 (2004) 40-48.
 - [19]. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenberg, S. Liu, Y. S. Lin and J. C. Diniz da Costa, Mixed Ionic-Electronic Conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science* In Press, Accepted Manuscript.
 - [20]. R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr., Sec. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Cryst* 32 (1976) 751.
 - [21]. F. A. Kröger and H. J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in solids, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 5 (1958) 208-223.
 - [22]. F. A. Kröger and H. J. Vink, *Solid State Physics* 3 (1956) 307.
 - [23]. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi and K. Fueki, Nonstoichiometry and defects structure of the perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry* 58 (1985) 257-266.
 - [24]. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, Thermal and chemical induced expansion of $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1417-1426.
 - [25]. L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin and S. R. Sehlin, Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 1. The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$, *Solid State Ionics* 76 (1995) 259-271.
 - [26]. L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin and S. R. Sehlin, Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 2. The system $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$, *Solid State Ionics* 76 (1995) 273-283.
 - [27]. A. Atkinson, R. J. Chater and R. Rudkin, Oxygen diffusion and surface exchange in $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-\delta}$ under reducing conditions, *Solid State Ionics* 139 (2001) 233-240.
 - [28]. D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade and A. A. L. Ferreira, Stability and mixed ionic-electronic conductivity of $(Sr,Lu)(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ perovskites, *Solid State Ionics* 156 (2003) 45-57.

- [29]. E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, G. C. Mather, A. L. Shaula, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov and J. R. Frade, Transport properties and thermal expansion of Ti-substituted $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.5-0.7$), *Solid State Sciences* 7 (2005) 355-365.
- [30]. A. A. Yaremchenko, V. V. Kharton, A. L. Shaula, M. V. Patrakeev and F. M. B. Marques, Transport properties and thermal expansion of perovskite-like $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}(\text{Al},\text{Cr})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 2603-2607.
- [31]. M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, A. A. Lakhtin, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, V. V. Kharton, M. Avdeev and F. M. B. Marques, Oxygen Nonstoichiometry, Conductivity, and Seebeck Coefficient of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.65+\delta}$ Perovskites, *Journal of Solid State Chemistry* 167 (2002) 203-213.
- [32]. H. W. J. P. Neomagus, G. Saracco, H. F. W. Wessel and G. F. Versteeg, The catalytic combustion of natural gas in a membrane reactor with separate feed of reactants, *Chemical Engineering Journal* 77 (2000) 165-177.
- [33]. G. Etchegoyen, T. Chartier and P. Del Gallo, Matériau pérovskite, procédé de préparation et utilisation dans un réacteur catalytique membranaire, Brevet WO 200500795, 08/07/2004.
- [34]. E. Juste, A. Julian, G. Etchegoyen, P. M. Geffroy, T. Chartier, N. Richet and P. Del Gallo, Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of (La, Sr)(Fe, Ga) $\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membranes, *Journal of Membrane Science* 319 (2008) 185-191.
- [35]. E. Juste, Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées, Thèse de doctorat, 2008, Université de Limoges.
- [36]. E. A. Hazbun, Ceramic membrane and use thereof for hydrocarbon conversion, US Patent 4,827,071, 05/02/1989.
- [37]. E. A. Hazbun, Ceramic membrane for hydrocarbon conversion, US Patent 4,791,079, 12/13/1988.
- [38]. R. M. Thorogood, R. Srinivasan, T. F. Yee and M. P. Drake, Composite mixed conductor membranes for producing oxygen, US Patent 5,240,480, 08/31/1993.
- [39]. A. V. Virkar, C. F. Gottzmann, R. Prasad and B. A. Van Hassel, Method of separating oxygen with the use of composite ceramic membranes, US Patent 6,368,383, 04/09/2002.
- [40]. M. F. Carolan and P. N. Dyer, Ion transport membranes with catalyzed mixed conducting porous layer, US Patent 5,534,471, 07/09/1996.
- [41]. M. F. Carolan and P. N. Dyer, Ion transport membranes with catalyzed dense layer, US Patent 5,569,633, 10/29/1996.

-
- [42]. C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. van Doorn, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, Oxygen permeation of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 98 (1997) 7-13.
 - [43]. A. Dupont, C. Parent, B. Le Garrec and J. M. Heintz, Size and morphology control of Y_2O_3 nanopowders via a sol-gel route, *Journal of Solid State Chemistry* 171 (2003) 152-160.
 - [44]. L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang and N. Xu, Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *Journal of Membrane Science* 212 (2003) 157-165.
 - [45]. J. H. Choy and Y. S. Han, Citrate route to the piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ oxide, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 1815-1820.
 - [46]. J. H. Choy, Y. S. Han and S. J. Kim, Oxalate coprecipitation route to the piezoelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ oxide, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 1807-1813.
 - [47]. X. Li, H. Zhang, F. Chi, S. Li, B. Xu and M. Zhao, Synthesis of monocrystalline composite oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ with the perovskite structure using polyethylene glycol-gel method, *Materials Science and Engineering B* 18 (1993) 209-213.
 - [48]. Q. Xu, D.-p. Huang, W. Chen, J.-h. Lee, H. Wang and R.-z. Yuan, Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic-ionic conduction properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type complex oxides, *Scripta Materialia* 50 (2004) 165-170.
 - [49]. R. Ran, X. Wu and D. Weng, Effect of complexing species in a sol-gel synthesis on the physicochemical properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{3+\lambda}$ catalyst, *Journal of Alloys and Compounds* 414 (2006) 169-174.
 - [50]. S. Tantayanon, J. Yeyongchaiwat, J. Lou and Y. Ma, Synthesis and characterization of Sr and Fe substituted LaGaO_3 perovskites and membranes, *Separation and Purification Technology* 32 (2003) 319-326.
 - [51]. A. Ghosh, A. K. Sahu, A. K. Gulnar and A. K. Suri, Synthesis and characterization of lanthanum strontium manganite, *Scripta Materialia* 52 (2005) 1305-1309.
 - [52]. R. H. E. Van Doorn, H. Kruidhof, A. Nijmeijer, L. Winnubst and A. J. Burggraaf, Preparation of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ perovskite by thermal decomposition of metal-EDTA complexes, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2109-2112.
 - [53]. Z. Wang, S. Jiang, G. Li, M. Xi and T. Li, Synthesis and characterization of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ nanopowders by citric acid gel method, *Ceramics International* 33 (2007) 1105-1109.

-
- [54]. T. Chartier and P. Boch, *Mécanique et Ingénierie des matériaux, Matériaux et processus céramiques*, Hermes Science Publications, 2001.
 - [55]. F. Guillotin, *Elaboration de membranes conductrices ioniques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène*, Thèse de Doctorat, 2001, Université de Limoges.
 - [56]. T. Chartier, *The Encyclopedia of advanced materials*, Pergamon, 1994.
 - [57]. J. L. Shi, Solid state sintering of ceramics: pore microstructure models, densification equations and applications, *Journal of Materials Science* 34 (1999) 3801-3812.
 - [58]. E. Gregorova, W. Pabst and I. Bohacenko, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1301-1309.
 - [59]. W. Jin, S. Li, P. Huang, N. Xu and J. Shi, Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 237-243.
 - [60]. H. Middleton, S. Diethelm, R. Ihringer, D. Larrain, J. Sfeir and J. Van Herle, Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO_3 , *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1083-1086.
 - [61]. K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, Y. Teraoka and N. Yamazoe, Preparation of oxygen evolution layer/ $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ dense membrane/porous support asymmetric structure for high-performance oxygen permeation, *Solid State Ionics* In Press, Corrected Proof.
 - [62]. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis and L. J. Gauckler, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 131 (2000) 79-96.
 - [63]. A. V. Kovalevsky, V. V. Kharton, F. Maxim, A. L. Shaula and J. R. Frade, Processing and characterization of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ -supported $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}(\text{Al})\text{O}_3$ - SrAl_2O_4 composite membranes, *Journal of Membrane Science* 278 (2006) 162-172.
 - [64]. B. A. van Hassel, Oxygen transfer across composite oxygen transport membranes, *Solid State Ionics* 174 (2004) 253-260.
 - [65]. A. A. Leontiou, A. K. Ladavos, T. V. Bakas, T. C. Vaimakis and P. J. Pomonis, Reverse uptake of oxygen from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3\pm\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$), *Applied Catalysis A: General* 241 (2003) 143-154.
 - [66]. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi and K. Fueki, Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry* 58 (1985) 257-266.

- [67]. P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, F. W. Poulsen and K. Wiik, Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes, *Catalysis Today* 56 (2000) 283-295.
- [68]. V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, J. R. Jurado, F. M. Figueiredo, E. N. Naumovich and J. R. Frade, Transport Properties and Thermal Expansion of $\text{Sr}_{0.97}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.8$), *Journal of Solid State Chemistry* 156 (2001) 437-444.
- [69]. A. Atkinson and T. M. G. M. Ramos, Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes, *Solid State Ionics* 129 (2000) 259-269.
- [70]. V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, A. P. Viskup, S. O. Yakovlev, M. V. Patrakeev, P. Gaczynski, I. P. Marozau, A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula and V. V. Samakhval, Mixed conductivity and Mossbauer spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.05$, $y=0-0.30$), *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 1273-1284.
- [71]. G. Caboche, L. C. Dufour and F. Morin, An X-ray powder diffraction study of lanthanum-strontium ferromanganites, *Solid State Ionics* 144 (2001) 211-222.
- [72]. A. Fossdal, M. Menon, I. Wærnhus, K. Wiik, M. A. Einarsrud and T. Grande, Crystal structure and thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ materials, *Journal of the American Ceramic Society* 87 (2004) 1952-1958.
- [73]. Y. J. Choi, J. H. Park, W. J. Ko, I. S. Hwang, J. G. Park and S. Nahm, Co-firing and shrinkage matching in low- and middle- permittivity dielectric compositions for a low-temperature co-fired ceramics system, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 562-567.
- [74]. H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, Chapter 10: Dense ceramic membranes for oxygen separation, Elsevier, 1996.
- [75]. M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, E. B. Mitberg, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov and K. R. Poeppelmeier, Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry* 172 (2003) 219-231.
- [76]. I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, E. B. Mitberg, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton and F. M. B. Marques, High-temperature electrical transport in $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.5$), *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 1201-1208.
- [77]. J. E. Ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester and H. Verweij, Oxygen transport through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes. I. Permeation in air/He gradients, *Solid State Ionics* 81 (1995) 97-107.
- [78]. T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa and Y. Takita, Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO_3 based perovskite type oxides, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 593-600.
- [79]. Y.-S. Lin, W. Wang and J. Han, Oxygen permeation through thin mixed-conducting solid oxide membranes, *AIChE Journal* 40 (1994) 786-798.

-
- [80]. S. Kim, S. Wang, X. Chen, Y. L. Yang, N. Wu, A. Ignatiev, A. J. Jacobson and B. Abeles, Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductors: application to $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000) 2398-2406.
 - [81]. M. Guillo, J. M. Bassat, J. Fouletier, L. Dessemond and P. Del Gallo, Oxygen diffusion coefficient and oxygen exchange coefficient of BIMEVOX.10 (ME=Cu, Co) ceramic membranes, *Solid State Ionics* 164 (2003) 87-96.
 - [82]. J. M. Bassat, M. Petitjean, J. Fouletier, C. Lalanne, G. Caboche, F. Mauvy and J. C. Grenier, Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides, *Applied Catalysis A: General* 289 (2005) 84-89.
 - [83]. E. Bucher, A. Egger, P. Ried, W. Sitte and P. Holtappels, Oxygen nonstoichiometry and exchange kinetics of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* In Press, Corrected Proof.
 - [84]. J. Hu, H. Hao, C. Chen, D. Yang and X. Hu, Thermogravimetric study on perovskite-like oxygen permeation ceramic membranes, *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 809-814.
 - [85]. J. Hu, X. Hu, H. Hao, L. Guo, H. Song and D. Yang, A transient thermogravimetric study on the oxygen permeation at high temperature of the superconducting material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, *Solid State Ionics* 176 (2005) 487-494.
 - [86]. P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, Ion and mixed conducting oxides as catalysts, *Catalysis Today* 12 (1992) 1-105.
 - [87]. M. Sogaard, P. Vang Hendriksen and M. Mogensen, Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (2007) 1489-1503.
 - [88]. H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides, *Solid State Ionics* 72 (1994) 185-194.
 - [89]. G. Antou, Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes, Thèse de doctorat, 2004, Université de Strasbourg.
 - [90]. Y. Zeng and Y. S. Lin, A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane, *Solid State Ionics* 110 (1998) 209-221.
 - [91]. W. Duckworth, Discussion of Ryshkewitch paper, *Journal of the American Ceramic Society* 36 (1953) 68.
 - [92]. N. Tessier-Doyen, Etude expérimentale et numérique du comportement thermomecanique de matériaux réfractaires modèles, Thèse de doctorat, 2003, Université de Limoges.

-
- [93]. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson and B. Abeles, Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation, *Solid State Ionics* 106 (1998) 189-195.
 - [94]. S. Lee, K. S. Lee, S. K. Woo, J. W. Kim, T. Ishihara and D. K. Kim, Oxygen-permeating property of LaSrBFeO_3 (B=Co, Ga) perovskite membrane surface-modified by LaSrCoO_3 , *Solid State Ionics* 158 (2003) 287-296.
 - [95]. J. E. Ten Elshof, M. H. R. Lankhorst and H. J. M. Bouwmeester, Chemical diffusion and oxygen exchange of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 99 (1997) 15-22.
 - [96]. W. Preis, E. Bucher and W. Sitte, Oxygen exchange kinetics of $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{FeO}_{3-\delta}$ by simultaneous application of conductivity relaxation and carrier gas coulometry, *Solid State Ionics* 175 (2004) 393-397.
 - [97]. K. S. Lee, S. Lee, J. W. Kim and S. K. Woo, Enhancement of oxygen permeation by $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ coating in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, *Desalination* 147 (2002) 439-444.
 - [98]. T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki and K. Fueki, Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides, *Journal of Solid State Chemistry* 73 (1988) 179-187.
 - [99]. R. H. E. Van Doorn, I. C. Fullarton, R. A. De Souza, J. A. Kilner, H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, Surface oxygen exchange of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 96 (1997) 1-7.
 - [100]. P. C. Carman, *L'écoulement des gaz à travers les milieux poreux*, Bibliothèque des Sciences et Techniques Nucléaires, 1961.
 - [101]. J. M. Benito, A. Conesa, F. Rubio and M. A. Rodriguez, Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 1895-1903.
 - [102]. M. Nicolas, *Cours de DEA Mécanique Energétique : Ecoulements dans les milieux poreux*, 2003, Université de Provence, Marseille.
 - [103]. M. Ikeguchi, K. Ishii, Y. Sekine, E. Kikuchi and M. Matsukata, Improving oxygen permeability in $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ asymmetric membranes by modifying support-layer porous structure, *Materials Letters* 59 (2005) 1356-1360.
 - [104]. G. Etchegoyen, T. Chartier and P. Del-Gallo, An architectural approach to the oxygen permeability of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membrane, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2807-2815.
 - [105]. M. Huger, *Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/C/SiC*, Thèse de doctorat, 1992, Université de Limoges.

- [106]. M. Huger, D. Fargeot and C. Gault, High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials, *High Temperatures - High Pressures* 34 (2002) 193-201.
- [107]. Y. Q. Ma, W. H. Song, J. Yang, R. L. Zhang, B. C. Zhao, Z. G. Sheng, W. J. Lu, J. J. Du and Y. P. Sun, The current-induced effect on the Jahn-Teller distortion in the $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ manganite, *Solid State Communications* 133 (2005) 163-167.
- [108]. G.-H. Zheng, Y.-Q. Ma, R. Ang, W.-H. Song and Y.-P. Sun, The Young's modulus and electrical and magnetic properties of $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5-x}\text{Te}_x\text{MnO}_3$, *Physics Letters A* 342 (2005) 491-496.
- [109]. P. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations, *Acta Crystallographica Section B* 53 (1997) 32-43.
- [110]. R. M. Spriggs, Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminium oxide, *Science of Sintering* 18 (1986) 68-70.